

Auslegungsprinzipien eines integrierten  
Erdgas-Dampfreformers  
für stationäre PEM-Brennstoffzellen-Systeme

Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

**DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

Dr.-Ing.

vorgelegt

von Dipl.-Ing. Katrin Grosser

geboren am 06. 03. 1962 in Belzig

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. Gerd Walter, Freiberg  
Prof. Dr.-Ing. habil. Zbigniew A. Styczynski, Magdeburg  
Dr. Stephan Krein, Leipzig

Tag der Verleihung: 05. 09. 2006

## **Versicherung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

Prof. Dr.-Ing. habil. Gerd Walter  
Dr.-Ing. Hartmut Krause

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Katrin Grosser

## **Vorwort**

Zu Beginn meiner Tätigkeit als Versuchingenieur für die Betreuung einer Reformer- und einer Brennstoffzellen-Demonstrationsanlage vor 10 Jahren war die allgemeine Begeisterung für diese Technologien erst im Entstehen. Um so zukunftsweisender war das Engagement der ZTS GmbH in Glaubitz, insbesondere des Geschäftsführers Herrn Stöhr, sich einer so innovativen Technik zu stellen und sie im TGZ des Landkreises Riesa-Großenhain zur Anwendung zu bringen. Auf der Grundlage der Erkenntnisse aus diesem anfänglichen Pilotprojekt sind inzwischen funktionierende Brennstoffzellen-Feldtestanlagen entstanden, bei deren Gestaltung ich mitwirken durfte. Inzwischen hat sich im Vergleich mit ähnlichen Anlagen anderer Hersteller herausgestellt, dass wir uns durchaus mit ihnen messen können. Dieses Ergebnis wurde möglich durch das Know-how und die enge Mitarbeit innovativer Firmen in einem Netzwerk. Für die überaus fruchtbare Zusammenarbeit und den mir dadurch ermöglichten Erkenntnisgewinn sind insbesondere verantwortlich: Dr. Jürgen Arnold, Frank Beckmann und Christoph Hildebrandt von der s&r Schalt- und Regeltechnik GmbH Berlin, Jörg Nitzsche und Manfred Schemmel von der TU Bergakademie Freiberg sowie Steffen Giesel und Frank Brödner vom DBI in Freiberg.

Einen wesentlichen Anteil an der Anlagenentwicklung und der Erarbeitung von Auslegungsg Grundlagen hatte Dr. Hartmut Krause von der TU Bergakademie Freiberg (jetzt Geschäftsführer des DBI Freiberg).

Die Betreuung der vorliegenden Dissertation übernahm Prof. Gerd Walter vom Institut für Wärmetechnik und Thermodynamik der TU Bergakademie Freiberg mit viel Geduld und dem kritischen Blick für das Wesentliche.

Allen genannten Personen und auch den nicht genannten Mitstreitern danke ich für die enge Zusammenarbeit und die Mithilfe bei der Erstellung der vorliegenden Arbeit.

Meiner Familie danke ich für die ständige Unterstützung während meines persönlichen und beruflichen Werdeganges. Besonders dankbar bin ich für das Privileg, die Mutter meiner Töchter sein zu dürfen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungen und Begriffe.....</b>	<b>III</b>
<b>Formelzeichen und Indices.....</b>	<b>IV</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>VI</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>VIII</b>
<b>1 Motivation .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand der Technik - Brennstoffzellen und BZ-Systeme.....</b>	<b>5</b>
2.1 Einführung.....	5
2.2 Übersicht über die verschiedenen Brennstoffzellen-Typen.....	7
2.3 Die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC) .....	9
2.3.1 Polymer-Elektrolyt-Membran mit Gasdiffusionselektrode und Katalysator .....	10
2.3.2 Bipolarplatten.....	12
2.3.3 Wassermanagement .....	14
2.3.4 Der Brennstoffzellen-Stapel (engl. Stack) .....	14
2.4 Brennstoffzellensysteme .....	17
2.4.1 Brennstoffauswahl.....	17
2.4.2 Brennstoffaufbereitung .....	19
2.4.2.1 Entschwefelung.....	19
2.4.2.2 Wasserstofferzeugung .....	21
2.4.2.3 CO-Feinreinigung.....	24
2.5 Ansätze zur Nutzung regenerativer Energien .....	28
2.5.1 Biomasse-Vergasung .....	29
2.5.2 Windkraft-, Wasserkraft- oder Solar-Wasserstoff .....	30
2.6 Gebäudeenergieversorgung – Stand der Technik .....	30
2.6.1 Konventionelle Gebäudeenergieversorgung mit Heizwärme und Warmwasser.....	30
2.6.2 Gebäudeenergieversorgung mit Strom .....	32
<b>3 Aufgabenstellung .....</b>	<b>33</b>
<b>4 Äußere Anforderungen an BZ-Anlagen.....</b>	<b>34</b>
4.1 Allgemeine Anforderungen an stationäre PEM-Brennstoffzellen-Systeme und Nutzung in der Kraft-Wärme-Kopplung .....	35
4.2 Eingrenzung der sicherheitstechnischen Anforderungen an stationäre PEM-Brennstoffzellen-Systeme .....	37
4.2.1 Chemische und physikalische Eigenschaften des Wasserstoffs.....	37
4.2.2 Einstufung von Brennstoffzellenanlagen bezüglich sicherheitstechnischer Anforderungen.....	39
4.3 Emissionssenkung .....	43
4.4 Versorgungssicherheit .....	45
4.5 Hohe Verfügbarkeit, Ausfallsicherheit, Lebensdauer .....	47
4.6 Wirkungsgrad .....	48
4.7 Kosten .....	50
4.8 Weitere äußere Anforderungen.....	51

<b>5</b>	<b>Anlagenspezifikation (innere Anforderungen)</b>	<b>54</b>
5.1	Reformerbrenner und Abgasweg	54
5.2	Erdgaszufuhr zur Dampfreformierung	57
5.3	DI-Wasseraufbereitung und Zuführung des Prozesswassers	58
5.4	Wasserstoffbereitstellung / Reformatvolumenstrom	60
5.5	Luftzufuhr	61
5.6	Ableitung des Prozessgases und der Prozessluft aus dem Stack – Zuführung zum Brenner	62
5.7	Stack-Kühlkreis	62
5.8	Sekundär-Kühlkreis und Wärmeübertrager	63
<b>6</b>	<b>Anlagenaufbau</b>	<b>67</b>
6.1	Reformer-Verdampfer-Konditionierer	68
6.2	Shift-Konverter und Selektive Oxidation	70
6.3	Brennstoffzellenreaktion	72
<b>7</b>	<b>Methodik der Auslegung</b>	<b>76</b>
7.1	Vorgehensweise	76
7.2	Ermittlung der Edukt-Volumenströme	80
7.3	Reformierreaktionen, Gleichgewichtskonstanten	84
<b>8</b>	<b>Analyse der Einflussfaktoren auf bestimmte Prozessstufen</b>	<b>86</b>
8.1	Einflüsse auf die Reformierreaktion	86
8.2	Einflüsse auf die CO-Konvertierung	91
8.3	Einflüsse auf die Selektive Oxidation	93
8.4	Einflüsse auf ausgewählte Prozessabschnitte	95
8.4.1	Reformatfeuchte und Taupunkt	95
8.4.2	Prozessgas und Prozessluft nach Stack, Restgasverbrennung	98
8.4.3	Abgas	103
8.4.4	Prozesswasserbilanz	104
8.5	Einflüsse auf den elektrischen Wirkungsgrad, CO <sub>2</sub> -Ausstoß	106
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>112</b>
<b>10</b>	<b>Anlagen</b>	<b>116</b>
10.1	Innovationsnetzwerk zur Entwicklung von Brennstoffzellenanlagen	116
10.2	Berechnung von Enthalpie, Entropie, Gleichgewichtskonstanten	118
10.3	Reichgasreaktion	120
10.4	Methanumsatz $\alpha$ und CO-Umsatz $\beta$ bei der Reformierreaktion	121
10.5	Formeln und Näherungen zur Berechnung der Stoffgrößen	123
10.6	Prozessgrößen und Stoffwerte für Verbundgas Nord	125
10.7	Angaben zur Genauigkeit der erarbeiteten Näherungsgleichungen	129
	<b>Literatur- und Quellenverzeichnis</b>	<b>131</b>

## Abkürzungen und Begriffe

### Abkürzungen:

Äqu	Äquivalent
BHKW	Blockheizkraftwerk
CH <sub>4</sub>	Methan, bedeutet auch Eduktgas aus reinem Methan
DI	Deionisierung, Demineralisierung
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.
EEG	Erneuerbare Energien Gesetz
EnEV	Energieeinsparungsverordnung
FC	Fuel Cell
G21 bzw. G222	Grenzgas gemäß Tabelle 7-2
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
PEM	Polymer-Elektrolyt-Membran, Proton-Exchange-Membrane
PEMFC	PEM-Brennstoffzelle, Membran-Brennstoffzelle
rev	reversibel
STB	Sicherheitstemperaturbegrenzer
tr	trockenes Gas / im trockenen Gas
TRGI	Technische Regeln für Gasinstallationen
VDI	Verein Deutscher Ingenieure e.V.
VNo	Verbundgas Nord gemäß Tabelle 7-2
WSchV	Wärmeschutz-Verordnung

### Begriffe:

- Brennstoffzellen-Stack oder -Stapel bedeuten gleichermaßen einen Stapel aus mehreren einzelnen Brennstoffzellen
- DMFC, AFC, PAFC, SOFC – siehe Erläuterungen in Kapitel 2.2
- Eduktgas – das dem Prozess zugeführte Gas bzw. Gasgemisch
- Reformat – das durch die Dampfreformierung erzeugte Gasgemisch
- Prozessgas – das nach der Brennstoffzellenreaktion an der Anode austretende Gas (Rest-Reformat)
- Prozessluft – die nach der Brennstoffzellenreaktion an der Katode austretende Luft (sauerstoffarme Luft)
- Restgas – Gemisch aus Prozessgas und Prozessluft

## Formelzeichen und Indices

Formelzeichen	Einheit	Wert	Bedeutung (sonstige übliche Bezeichnung)
B	---		stöchiometrischer Luftüberschuss für Stack ( $\lambda_{\text{Luft,BZ}}$ )
C	Vol%		Rest-Methangehalt im tr. Gas nach Reformierung
$C_p$	J/(mol K)		molare Wärmekapazität
D	mbar		Betriebsüberdruck
E	---		Wärmeübergangswirkungsgrad Reformer
F	A s/mol	96.485	Faraday-Konstante
G	Vol%		CO-Gehalt im tr. Gas nach Shift
$\Delta_R G$	kJ/mol		Änderung der freien molaren Reaktionsenthalpie
H	---		stöchiometrischer H <sub>2</sub> -Überschuss für Stack ( $\lambda_{\text{H}_2,\text{BZ}}$ )
$\Delta_R H$	kJ/mol		Änderung der molaren Reaktionsenthalpie
$H_u$	J/mol		Heizwert
$\dot{H}$	kJ/h		Enthalpiestrom
$K_p$	---		Gleichgewichtskonstante
L	---		stöchiometrischer Luftüberschuss für Selox ( $\lambda_{\text{Selox}}$ )
$L_{\text{H}_2}$	C = As		Ladung einer Stoffmenge Wasserstoff
M	g/mol		molare Masse, bei Gemischen: scheinbare molare Masse
n	mol		Stoffmenge
P	kW		elektrische Leistung
$p_D$	bar		Dampfdruck des Wasserdampfes (Absolutdruck)
$p_N$	hPa	1013,25	Druck unter Normbedingungen
Q	Ws		Wärmemenge
R	mol/h	$= \dot{V}_{\text{CH}_4}$	Methanmolenstrom für Reformingprozess
$R'$	mol/h		Molenstrom an Kohlenwasserstoffen
$R_a$	J/(mol K)	8,314	universelle molare Gaskonstante
S	---		S/C-Verhältnis $= \dot{V}_{\text{H}_2\text{O}} / \dot{V}_{\text{CH}_4}$
$S'$	---		S/EG-Verhältnis $= \dot{V}_{\text{H}_2\text{O}} / \dot{V}_{\text{Kohlenwasserstoffe}}$
$\Delta_R S$	J/(mol K)		Änderung der molaren Reaktionsentropie
t	°C		Temperatur in °C
T	K		Temperatur in K
$\delta$	K/1000		Temperaturwert $\delta = T/1000$
$T_N$	K	273,15	Temperatur unter Normbedingungen
TP	°C		Taupunkt
$T_S$	K	298,15	Temperatur unter Standardbedingungen
U	V		Spannung
$\dot{V}$	mol/h		Molenstrom
$V_N$	l/mol	22,414	molares Normvolumen

Formelzeichen	Einheit	Wert	Bedeutung (sonstige übliche Bezeichnung)
W	VAs		elektrische Arbeit
$y_i$	---		Raumanteil des Einzelgases
Y	---		stöch. Luftüberschuss Erdgasverbrennung ( $\lambda_{\text{Brenner}}$ )
Z	---		stöch. Luftüberschuss Restgasverbrennung
$z_e$	---		Anzahl übertragener Elektronen
$\eta$	---		Wirkungsgrad (mit Index)
$\eta$	kg /(m s)		dynamische Viskosität (ohne Index)
$\lambda$	W /(m K)		Wärmeleitfähigkeit
---	ppm		Volumenanteil (10.000 ppm = 1 Vol%)

Index	Bedeutung	Index	Bedeutung
abs	absolut (Druck)	N	Normbedingungen (1013,25 mbar, 273,15 K)
AC	Wechselspannung	PG	Prozessgas nach Stack
AG	Abgas	PL	Prozessluft nach Stack
Br	Brenner	Prod	Produkte
BZ	Brennstoffzelle	R	Reaktions-
DC	Gleichspannung	Ref	Reformer
Ed	Edukte	rev	reversibel
EG	Erdgas, Reichgas	RG	Restgas (Summe PG+PL)
el	elektrisch	S	Standardbedingungen (1013,25 mbar, 298,15 K)
f	feuchtes Gas	th	thermisch
H2	Wasserstoff	theor	theoretisch
HT	HT-Shift	tr	trockenes Gas
Kondi	Konditionierer	TT	TT-Shift
m	Mischung	WR	Wechselrichter



## Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1:	Prinzipieller Aufbau einer Brennstoffzelle am Beispiel der PEM-BZ /73/	6
Abb. 2-2:	Komponenten einer PEM-Brennstoffzelle	9
Abb. 2-3:	Vereinfachtes Schema eines Brennstoffzellen-Gesamtsystems /56/	18
Abb. 4-1:	Komponenten einer Hausenergieversorgung mit einem PEMFC-System /8/	35
Abb. 4-2:	Formularentwurf für eine FMEA-Studie /74/	41
Abb. 4-3:	Entwicklung des Heizwärmebedarfs in Abhängigkeit des Baustandards (Einfamilienhaus, 3 – 4 Personen, 150 m <sup>2</sup> Nutzfläche, A/V = 0,84) /45/	45
Abb. 4-4:	Vereinfachtes Sankey-Diagramm einer erdgasbasierten Hausenergieversorgung aus /13/	49
Abb. 5-1:	Sekundär-Kühlkreislauf innerhalb der Brennstoffzellen-Anlage (Beispiel für Konditionierung mittels Verteilventil (VV) oder Mischventil (MV), SRV – Strangreguliertventil)	65
Abb. 6-1:	Prinzipieller Aufbau einer PEM-Brennstoffzellenanlage mit integriertem Dampfreformer	67
Abb. 6-2:	Reaktionsablauf in einer PEM-Brennstoffzelle	72
Abb. 6-3:	Änderung von Enthalpie, Entropie und freier molarer Reaktionsenthalpie sowie reversible Zellspannung $U^0$ der $H_2/O_2$ -Reaktion in Abhängigkeit von der Stacktemperatur	73
Abb. 7-1:	Hauptinflussfaktoren in den einzelnen Prozessschritten	78
Abb. 7-2:	Berechnungsschema zur Methodik der Auslegung	79
Abb. 7-3:	Gleichgewichtskonstanten $K_{p,i}$ der Parallelreaktionen bei der Dampfreformierung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur	85
Abb. 8-1:	Reformierumsätze für Erdgas VNo bzw. Grenzgase nach Tabelle 7-2 bei $p_N$ (D=0) und $S' = 4$ in Abhängigkeit von der Reformiertemperatur	86
Abb. 8-2:	Methanumsatz $\alpha$ und CO-Umsatz $\beta$ bei der Reformierreaktion von $CH_4$ bzw. G21 bei einem Betriebsüberdruck $p = 500$ mbar (D=500) und $S' = 4$ bzw. 6 in Abhängigkeit von der Reformiertemperatur	87
Abb. 8-3:	Abweichungen des Methanumsatzes $\alpha$ bei der Reformierung von $CH_4$ bzw. G21 bei Variation des Wasserdampfanteils $S'$ und Betriebsüberdruckes D bezogen auf den Umsatz bei der Reformierung von $CH_4$ bei $S' = 4$ und D = 0 in Abhängigkeit von der Temperatur	88
Abb. 8-4:	Abweichungen des CO-Umsatzes $\beta$ – Parameter-Variation analog Abb. 8-3	88
Abb. 8-5:	Gaszusammensetzung des trockenen Produktgases nach der Reformierreaktion der betrachteten Gase gemäß Tabelle 7-2 bei $p_N$ (D=0) und $S' = 4$ in Abhängigkeit von der Reformiertemperatur (für VNo ist der Anteil an $N_2$ nicht dargestellt)	89
Abb. 8-6:	CO-Gehalt je nach Wasserdampfanteil S und Betriebsüberdruck D in Abhängigkeit vom Rest- $CH_4$ -Gehalt (C in Vol%) nach der Reformierreaktion von reinem Methan	90
Abb. 8-7:	Temperaturen für die Shift-Reaktion in Abhängigkeit vom CO-Gehalt nach Shift	92
Abb. 8-8:	Selox-Austrittstemperaturen bei einer Eintrittstemperatur 100 °C und adiabater Umsetzung in Abhängigkeit vom CO-Umsatz $\Delta CO$ in Vol%	94

Abb. 8-9:	relative Reformatfeuchte nach der Selox für verschiedene Prozessparameter in Abhängigkeit von der Temperatur .....	96
Abb. 8-10:	Taupunkte des Reformats aus VNo-Erdgas nach der Selektiven Oxidation in Abhängigkeit vom Betriebsüberdruck .....	97
Abb. 8-11:	Zusammensetzung des trockenen Prozessgases nach der Selox bzw. nach Stack berechnet mit C1,5 % und L4 .....	98
Abb. 8-12:	Stöchiometrischer Überschuss Z der Prozessluft bei der Verbrennung des Prozessgases, beispielhaft für B:H 1,5..2,5, abhängig vom Rest-Methangehalt C .....	99
Abb. 8-13:	Sinnvolle Kombinationen von B : H in Abhängigkeit vom Rest-Methangehalt C, ermittelt unter Beachtung der Brennraumtemperatur (adiabat).....	102
Abb. 8-14:	Brennraumtemperaturen bei adiabater Betrachtung der Verbrennung des Restgases und des erforderlichen Methanvolumenstromes (E0,7 und Y1,3) im Reformerbrenner in Abhängigkeit von der Wasserstoffstöchiometrie H .....	102
Abb. 8-15:	Zusammensetzung des Abgases aus der Restgasverbrennung für variierte Verhältnisse B : H (berechnet mit C 3,0 %) .....	103
Abb. 8-16:	Quotient aus rückführbarer Kondensatmenge und eingesetzter Prozesswasser-Menge abhängig von H und der Temperatur im Inneren der Anlage.....	105
Abb. 8-17:	Teilsysteme von Brennstoffzellen-Anlagen und deren Wirkungsgrade zur Ermittlung des elektrischen Gesamtwirkungsgrades /36/ .....	106
Abb. 8-18:	elektrischer Reformier-, BZ- und Gesamtwirkungsgrad sowie Verhältnis von Reformier- zu Brenner-Eduktgas für die definierten Reformierbedingungen in Abhängigkeit vom Wasserstoffüberschuss H .....	109
Abb. 8-19:	Abweichung des elektrischen Reformierwirkungsgrades bei Variation einzelner Parameter in Abhängigkeit vom Wasserstoffüberschuss H .....	110
Abb. 8-20:	Abweichung des elektrischen Gesamtwirkungsgrades bei Variation einzelner Parameter in Abhängigkeit vom Wasserstoffüberschuss H .....	110
Abb. 8-21:	CO <sub>2</sub> -Ausstoß je kW erzeugter elektrischer Leistung für die definierten Bedingungen und Abweichungen davon bei Variation einzelner Parameter in Abhängigkeit vom Wasserstoffüberschuss H .....	111
Abb. 10-1:	Erdgaskompaktreformer und Brennstoffzellenanlage, Pilotprojekt im TGZ Riesa-Großenhain, Stand 1998 .....	116
Abb. 10-2:	Feldtestanlage inhouse4000 /32/ .....	117

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Überblick Brennstoffzellentypen /66/.....	8
Tabelle 2-2:	Merkmale der Brennstoffzellen /66/ .....	8
Tabelle 2-3:	Auswahl möglicher Brennstoffe und wichtige Eigenschaften /66/, /21/ .....	17
Tabelle 2-4:	Kenngößen verschiedener Reformierverfahren /21/ .....	23
Tabelle 4-1:	Anforderungen an neue Energieversorgungstechniken /10/ .....	34
Tabelle 4-2:	Chemische und physikalische Eigenschaften von Wasserstoff im Vergleich zu Methan und Propan (unter Normbedingungen) /66/.....	38
Tabelle 4-3:	Energiedichten von Wasserstoff im Vergleich zu anderen Energieträgern (ohne Berücksichtigung der Masse der Speicherumhüllung).....	38
Tabelle 4-4:	Bewertungszahlen für die FMEA-Studie /74/ .....	42
Tabelle 4-5:	Emissionsfaktoren für BZ-BHKW und konventionelle Heizungsanlagen (Bezug: Brennstoff-Input) /10/ .....	43
Tabelle 4-6:	Basisdaten von Technikalternativen zur Stromerzeugung (bezogen auf die erzeugte elektrische Leistung) /36/ .....	44
Tabelle 4-7:	Sinnvolle Anlagengrößen für die Hausenergieversorgung /10/.....	47
Tabelle 5-1:	Grenzgase zur Überprüfung von Gasgeräten für Erdgas E nach DIN EN 437 .....	54
Tabelle 5-2:	Mindestquerschnitte für Abgasrohre gemäß DVGW-TRGI /20/ .....	56
Tabelle 6-1:	Eigenschaften von hitzebeständigen Edelstählen /46/.....	70
Tabelle 7-1:	Bereiche der Parameter-Variationen (*Rechnung mit Dezimalzahlen: 5 % = 0,05) ....	78
Tabelle 7-2:	Zusammensetzung der Grenzgase nach DIN EN 437 und eine typische Erdgaszusammensetzung für Verbundgas Nord (VNo) vom 07.01.2006 .....	82
Tabelle 8-1:	Gaszusammensetzung nach der Selox bei vollständigem CO-Umsatz.....	94
Tabelle 10-1:	Faktoren zur Berechnung von $C_p$ , $\Delta H$ und $\Delta S$ aus /75/, T ist zu ersetzen durch den Wert $\delta = T/1000$ (in K/1000) .....	119
Tabelle 10-2:	Ermittlung des Einsatzstoffgemisches nach der Reichgasreaktion am Beispiel der Zusammensetzung von VNo (siehe Tabelle 7-2) .....	120
Tabelle 10-3:	Einsatzstoffgemisch nach Reichgasreaktion bezogen auf 1 Mol $CH_4$ (Beispiel aus Kapitel 10.3) .....	121
Tabelle 10-4:	Rechenschema zur Ermittlung der Partialdrücke der Komponenten nach Gleichgewichtseinstellung .....	122
Tabelle 10-5:	Formeln und Näherungen zur Ermittlung von Stoffgrößen für Gasgemische	123
Tabelle 10-6:	Größen zur Bestimmung des Dampfdrucks von Wasserdampf gemäß /75/ .	124
Tabelle 10-7:	Faktoren zur Ermittlung von Wärmeleitfähigkeit und dynamischer Viskosität aus /39/ .....	124
Tabelle 10-8:	Vereinfachte Formeln zur Ermittlung von Prozessgrößen und Stoffwerten für Verbundgas Nord.....	125
Tabelle 10-9:	Genauigkeit der erarbeiteten Näherungsgleichungen .....	129

# 1 Motivation

Die derzeitige Diskussion zur nachhaltigen Versorgung des Energiemarktes ist geprägt durch die Fragen nach den richtigen Energieträgern und den notwendigen energietechnischen Innovationssprüngen. Hierfür stellt die Brennstoffzelle eine Schlüsseltechnologie für Energiewirtschaft und Mobilität der Zukunft dar.

Mit dem Bericht an den Deutschen Bundestag zur Technikfolgenabschätzung „Brennstoffzellen-Technologie“ /10/ wurden umfassende Recherchen und Überlegungen vorgestellt, die das innovative Potenzial dieser neuen Energiewandlungstechnik verdeutlichen:

„Das Protokoll der 3. Vertragsstaatenkonferenz zur Klimarahmenkonvention von Kyoto 1997 sieht vor, dass die beteiligten Industriestaaten den Ausstoß unter anderem der Treibhausgase Kohlenstoffdioxid, Methan und Lachgas bis zum Jahre 2012 um mindestens 5 % gegenüber dem Bezugsjahr 1990 reduzieren. Auf die Staaten der Europäischen Union entfällt ein Reduktionsanteil von insgesamt 8 %.

Vor diesem Hintergrund wird an die weitere Entwicklung und Erprobung der Brennstoffzellen die Hoffnung geknüpft, dass mit dieser Technologie langfristig ein wesentlicher Beitrag zur Reduktion des Verbrauchs fossiler Energieträger und der Emission von Schadstoffen in den Bereichen Verkehr und Energieversorgung geleistet und ein wachsender ökologisch orientierter Markt bedient werden kann. Mit der Brennstoffzellen-Technik verbinden sich Perspektiven wesentlich umweltfreundlicherer Antriebe im Straßenverkehr und effizienterer sowie ökologisch vorteilhafterer Anlagen zur Wärme- und Stromerzeugung. Diese mittelfristige Perspektive wird ergänzt durch die plausible Vision eines Einsatzes von Brennstoffzellen als Brücke in eine (zukünftige solare) Wasserstoffwirtschaft und als deren zentrales Element.

Brennstoffzellensysteme sind hocheffiziente Energieumwandlungssysteme, in den meisten Fällen mit Pluspunkten bei Wirkungsgrad, Verbrauch und in der Bilanz der Treibhausgase. Schließlich könnte die Brennstoffzellen-Technologie auch weit reichende Innovationsschübe mit sich bringen.“ /10/

Brennstoffzellen für mobile Anwendungen werden derzeit hauptsächlich für den Antrieb von PKW und Bussen diskutiert und entwickelt. Dabei sind insbesondere die Frage nach dem „richtigen“ Kraftstoff zu lösen und die aus heutiger Sicht erforderliche massive Kostensenkung zu realisieren. Gegenwärtig liegen keine verlässlichen Angaben über zu erwartende Kosten und Preise von Fahrzeugen mit Brennstoffzellen-Antrieben vor. Eine grobe Abschätzung zeigt, dass der Mehrpreis für Anschaffung und Betrieb um 15 bis 25 €/kW in der Mittelklasse (absolut zwischen 750 und 1250 €) bei erwarteten Benzinpreisen um 1,15 €/l

liegen dürfte. Nach Angaben von Fahrzeugherstellern soll der Preis für ein Brennstoffzellen-Fahrzeug dem eines vergleichbaren Modells mit Dieselmotor und Automatik entsprechen /10/. Die noch vor einiger Zeit angekündigte Markteinführung von Brennstoffzellen-Fahrzeugen ab 2004 wurde bisher nicht realisiert.

Auch in dem weiter stark expandierenden Markt von Kleingeräten haben Brennstoffzellen gute Chancen, erhebliche Marktanteile zu gewinnen. Für tragbare elektrische Kleingeräte sind besonders Niedertemperatur-Brennstoffzellen wie die PEMFC und die DMFC geeignet. Für so genannte CCC-Anwendungen (Computer, Cellular Phones, Camcorder) werden voraussichtlich PEMFC am ehesten die Marktreife erlangen. Der Energieverbrauch neuer Kleingeräte nimmt schneller zu als die Energiedichte neuer Batterien – mit der Folge kürzerer Betriebszeiten. Hier wird der Einsatz der Brennstoffzellen attraktiv, auch weil erwartet wird, dass der Markt für Kleingeräte weiter expandiert. Dieser Bedarf könnte durch Mini-Brennstoffzellen-Systeme z. B. mit Metallhydridspeicher gedeckt werden. Die Vorteile von Brennstoffzellen gegenüber Batterien und Akkumulatoren liegen in deutlich erhöhten netzunabhängigen Betriebszeiten bei effektiver Nutzung eines begrenzten Platzangebotes, günstigem Gewicht, flexibler Lastdynamik und relativ niedrigen Betriebstemperaturen.

Auf Grund der vergleichsweise kurzen Lebensdauer von Batterien und Akkumulatoren und einer daraus resultierenden relativ schnellen Austauschmöglichkeit gegen Brennstoffzellen dürften tragbare Kleingeräte als Marktsegment am schnellsten erschließbar sein. Eine grobe Vergleichsrechnung zeigt, dass gegenüber einer Batterie ein Brennstoffzellen-System höhere Anschaffungskosten durch seine lange Lebensdauer relativiert. Eine Kostenabschätzung für die einzelnen Komponenten eines Mini-Brennstoffzellen-Systems ergab, dass das Kostenniveau von Li-Ionen-Akkus erreichbar scheint /10/.

In der vorliegenden Arbeit sollen ausschließlich Probleme der stationären Energieversorgung behandelt werden, so dass auf die mobile Technik nicht weiter eingegangen wird.

Die **stationäre Energieversorgung** befindet sich in einer Umbruchphase. Ein wesentlicher Trend ist die Dezentralisierung der Strom- und Wärmebereitstellung, so dass sich neben klassischen Heizungsanlagen-Herstellern auch überregionale Elektrizitätsversorgungsunternehmen für alternative Techniken und den Einsatz von Brennstoffzellen interessieren. Daneben besteht auch in der Strom- und Wärmeversorgung nach wie vor ein Bedarf an wirkungsgradverbesserten Energieumwandlungstechniken, die den hohen Anteil klimarelevanter Schadstoffemissionen von Kraft- und Heizkraftwerken sowie Kleinfeuerungsanlagen reduzieren.

Aus der anfänglich abwartenden Haltung zu Beginn der 1990er Jahre ist mittlerweile eine positive Einstellung zur Brennstoffzellen-Technologie erwachsen. Dies ist anhand erheblich gewachsener Entwicklungsanstrengungen und zahlreicher strategischer Allianzen dokumentierbar. Gründe für diese Aktivitäten liegen in den erwarteten Potenzialen, die allerdings technisch und wirtschaftlich noch erschlossen werden müssen /10/, /11/:

- Technisch attraktiv ist die Perspektive des breiten Einsatzes der gekoppelten Strom- und Wärmeerzeugung im Haushaltsbereich mit der Möglichkeit der Einspeisung von überschüssigem Strom in das örtliche Stromnetz.
- Hohe Wirkungsgrade auch im Teillastbereich führen zu hohen Gesamtwirkungsgraden und zur Abnahme des spezifischen Bedarfs an Primärenergieträgern.
- Modulare Bauweise und Skalierbarkeit erschließen ein breites Anwendungsspektrum.
- Bei Massenfertigung sind rationelle Herstellungsverfahren und somit Kostenreduktionen zu erwarten.
- Brennstoffzellen selbst erzeugen praktisch keine gesetzlich limitierten Emissionen (near equivalent zero emissions).
- Brennstoffzellen sind eine Schlüsseltechnologie für ein nachfossiles Energiezeitalter (solare Wasserstoffwirtschaft).
- Brennstoffseitig bietet sich kurzfristig die Nutzung von Erdgas an, da hier die benötigte Infrastruktur bereits verfügbar ist.
- Durch den Wegfall mechanisch bewegter Teile nimmt der Wartungsaufwand ab.
- Geräusch- und erschütterungsarmer Betrieb fördert die Nutzerakzeptanz.

Als interessante Anwendungsbereiche erscheinen vor allem die Varianten der Einzelhausversorgung (Brennstoffzelle mit Reformer im Keller) und die Siedlungsversorgung mit Wärmeverteilung über ein Nahwärmenetz (Reformer und Brennstoffzelle siedlungszentral aufgestellt). Für die Haus- und Siedlungsenergieversorgung kommen vor allem die PEMFC, mit Abstrichen auch die PAFC und die SOFC in Betracht (zur Systematik von Brennstoffzellen siehe Kapitel 2.2). Als Brennstoffe für Brennstoffzellen-Systeme sind neben Wasserstoff vor allem Erdgas, aber auch Heizöl, Benzin, Methanol und Biogase in der Erprobung. Für die Bereitstellung von Wasserstoff aus fossilen Energieträgern wäre eine Erzeugung aus Erdgas aus ökologischer Sicht am günstigsten /10/.

Im Bericht zur Technikfolgenabschätzung „Brennstoffzellen-Technologie“ wurden verschiedene Substitutionsvarianten und deren Effekte im Jahr 2010 analysiert. Eine angenommene 10%ige Substitution von konventionellen Heizungsanlagen in Haushalten durch Brennstoffzellenanlagen (PEMFC-Referenzsystem mit Spitzenlastkessel) hätte eine signifikant veränderte Energieträgerstruktur zur Folge. Grob zusammengefasst ergäbe sich eine Verschiebung hin zum Erdgas (bis zu 18 % Verbrauchszuwachs); der Verbrauch an Heizöl,

Fernwärme und Strom nähme entsprechend ab. An CO<sub>2</sub>-Emissionen würden durch diese Substitution bereits 2,3 % eingespart werden.

Gute Marktchancen und ein breites Anwendungsspektrum werden kompakten, erdgasgespeisten Brennstoffzellen-Anlagen zur dezentralen Gebäudeenergieversorgung in einem elektrischen Leistungsbereich von 1 bis 10 kW prognostiziert. Solche Anlagen bestehen aus einem Dampfreformer, einem Brennstoffzellen-Stack, einem Wechselrichter und Nebenaggregaten. Mit heutigen Mitteln können solche Anlagen funktionsfähig hergestellt werden, sie sind jedoch noch nicht kommerziell erhältlich und von der Marktfähigkeit noch weit entfernt.

Um Brennstoffzellen-Anlagen zur Marktreife zu führen, ist es u. a. notwendig

- ihre Funktionssicherheit und Lebensdauer zu erhöhen
- ihren Aufbau zu vereinfachen und die Kompaktheit zu erhöhen
- ihre Betriebsparameter zu optimieren und somit ihren Wirkungsgrad zu erhöhen
- die Herstellungs- und Betriebskosten zu senken

Die vorliegende Arbeit will einen Beitrag dazu leisten, indem eine auf die genannten Ziele gerichtete Methodik zur Auslegung von integrierten Erdgas-Dampfreformern in PEM-Brennstoffzellenanlagen entwickelt wird. Die Aufgabenstellung dazu (Kapitel 3) wird aus einer Analyse des Standes der Technik (Kapitel 2) hergeleitet.

## 2 Stand der Technik - Brennstoffzellen und BZ-Systeme

### 2.1 Einführung

Eine Brennstoffzelle ist ein elektrochemischer Energiewandler. In ihr wird die an den Brennstoff gebundene chemische Energie direkt in elektrische und thermische Energie gewandelt. Im Prinzip stellt der Brennstoffzellen-Prozess die Umkehrung der Elektrolyse dar.

Bei der konventionellen Stromerzeugung über Verbrennungsprozesse wird die chemische Energie des Brennstoffes zunächst in innere Energie des Verbrennungsgases umgewandelt. In einer typischen Wärmekraftanlage wird ein Teil dieser inneren Energie als Wärme auf ein Arbeitsmedium, in der Regel Wasser oder Wasserdampf, übertragen, welches dann einen Kreisprozess durchläuft. Die Nutzarbeit, die das Arbeitsmedium leistet, wird anschließend in einem Generator in elektrische Energie umgewandelt. Der dabei maximal erreichbare Wirkungsgrad, der so genannte **Carnot-Wirkungsgrad**  $\eta_C$  ist von der oberen Systemtemperatur  $T_o$  und der Umgebungstemperatur  $T_u$  abhängig:

$$\eta_C = 1 - \frac{T_u}{T_o} \quad \text{Gl. 2-1}$$

In Brennstoffzellen werden diese Begrenzung der Energieumwandlung und der Umweg über die Wärme- und mechanische Energie umgangen und direkt die chemische Energie in elektrische Energie gewandelt /56/.

Das Wirkprinzip einer Brennstoffzelle wurde bereits 1839 von Grove erkannt und in einer funktionierenden „Wasserstoff-Sauerstoff-Batterie“ realisiert. Das Fehlen geeigneter Werkstoffe und Materialien, die Einführung von Generatoren (Siemens 1866), Verbrennungsmotoren (Otto 1863, Diesel 1892) und der Gasturbine (Stolze 1900) behinderten die Entwicklung eines elektrochemischen Stromgenerators, obwohl dessen potenzielle Vorteile schon früh erkannt wurden. Erst um 1950 wurde in England, dann in Deutschland und den USA damit begonnen, die Grundlagen der Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle intensiver zu erarbeiten. Die ersten eingesetzten Brennstoffzellen-Systeme arbeiteten mit einem alkalischen Elektrolyten und fanden mit der Ausrüstung der Apollo-Mondmission 1968 ihren Höhepunkt. Die Membran-Brennstoffzelle existierte bereits in den 1960er Jahren. Ihre damals erreichte Zuverlässigkeit blieb jedoch hinter der alkalischer Brennstoffzellen zurück und sie war somit für Raumfahrtzwecke uninteressant. Impulse für das in den 1990er Jahren neu erwachende Interesse an der PEMFC ergaben sich auf Grund neu entwickelter Membrantypen und aus der Katalysatorforschung. Neben den Stromdichten ließen sich auch die Standzeiten signifikant erhöhen /56/.



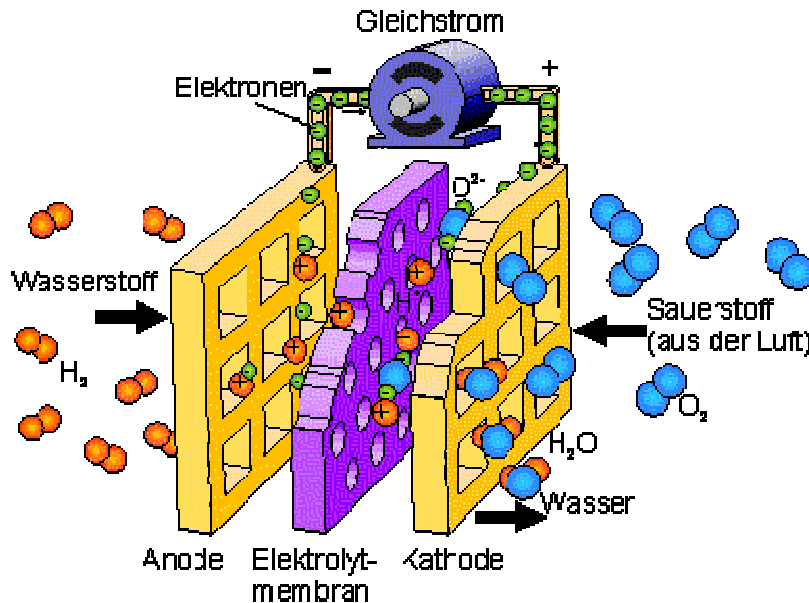


Abb. 2-1: Prinzipieller Aufbau einer Brennstoffzelle am Beispiel der PEM-BZ /73/

Die einzelnen Brennstoffzellen werden zu **Stacks** (engl. = Stapel) zusammengeschaltet und es kann im Prinzip jede gewünschte elektrische Leistung von einigen Watt bis zu mehreren Kilowatt realisiert werden.

Die Brennstoffzelle besteht generell aus einer **Anode**, an der der Brennstoff zugeführt wird, und einer **Katode**, zu der das Oxidationsmittel (reiner Sauerstoff oder Luftsauerstoff) geleitet wird. Die räumliche Trennung der Reaktionspartner wird durch einen gasundurchlässigen, Protonen leitenden **Elektrolyten** realisiert. Auf diese Weise wird der Reaktionsablauf so kontrolliert, dass der bei jeder chemischen Reaktion stattfindende Elektronenaustausch nicht lokal, sondern über einen äußeren Stromkreis abläuft. Die Eigenschaften des Elektrolyten bestimmen das Verhalten der Brennstoffzelle. In den meisten Brennstoffzellen reagieren Wasserstoff und Sauerstoff unter Abgabe von elektrischer Energie zu Wasser. Da dieser Vorgang exotherm abläuft, wird dabei thermische Energie freigesetzt /33/.

An der Anode einer PEMFC wird das Brenngas oxidiert und die dabei entstehenden Protonen  $H^+$  wandern durch den Elektrolyten zur Katode, während die Elektronen im äußeren Stromkreis auf Grund der Potenzialdifferenz von der Anode zur Katode fließen und dabei elektrische Arbeit verrichten:



An der Katode wird Sauerstoff unter Aufnahme von Elektronen reduziert:



In einer dritten Teilreaktion verbinden sich die Sauerstoffionen mit den Protonen des Wasserstoffs zum Reaktionsprodukt Wasser:



Als Bruttoreaktion ergibt sich somit die exotherme Reaktion:



Ohne die Ionenleitung im Elektrolyten, ohne die Elektronenleitung im äußeren Stromkreis oder wenn sich das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt hat, kommt die Reaktion zum Erliegen /57/.

Mit Hilfe der Thermodynamik lassen sich die maximal erreichbare Spannung einer Brennstoffzelle sowie der theoretisch maximal erreichbare elektrische Wirkungsgrad bestimmen (siehe Kapitel 6.3).

## 2.2 Übersicht über die verschiedenen Brennstoffzellen-Typen

Eine Unterscheidung der verschiedenen Brennstoffzellen-Typen kann nach dem verwendeten Elektrolyten, der Betriebstemperatur, dem Betriebsdruck oder den eingesetzten Brennstoffen erfolgen. International hat sich die Bezeichnung nach dem eingesetzten Elektrolyten durchgesetzt /66/.

### **Niedertemperatur-Brennstoffzellen** (Arbeitstemperatur 40 °C bis 220 °C)

AFC	Alkaline Fuel Cell	Alkalische Brennstoffzelle
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell oder Polymer Electrolyt Membrane Fuel Cell	Membran-Brennstoffzelle
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell	Phosphorsaure Brennstoffzelle

### **Hochtemperatur-Brennstoffzellen** (Arbeitstemperatur 600 °C bis 1000 °C)

MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell	Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell	Festoxid-Brennstoffzelle

Die folgenden Tabellen zeigen die Hauptmerkmale und üblichen Betriebsparameter der verschiedenen Brennstoffzellen-Typen.

Tabelle 2-1: Überblick Brennstoffzellentypen /66/

	Niedertemperatur-Brennstoffzellen			Hochtemperatur-Brennstoffzellen	
	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elektrolyt	Kalilauge 30 % KOH	Protonen leitende Membran	Phosphor- säure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) in Matrix	Alkalikarbonat- schmelze ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) in Matrix	Yttrium- stabilisiertes Zirkonoxid ( $\text{ZrO}_2/\text{YO}_3$ )
Arbeits- temperatur	80 °C	40 – 80 °C	160–220 °C	600–650 °C	800–1000 °C
Brennstoff	Wasserstoff	Wasserstoff, Reformat	Reformat	Erdgas, Kohlegas, Biogas	Erdgas, Kohlegas, Biogas
Oxidans	Sauerstoff	Luft- Sauerstoff	Luft- Sauerstoff	Luft- Sauerstoff	Luft- Sauerstoff
Reaktions- gleichungen Anode/ Katode	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^- + 4\text{e}^-$	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$  $2\text{CO}_2 + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$  $\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$

Tabelle 2-2: Merkmale der Brennstoffzellen /66/

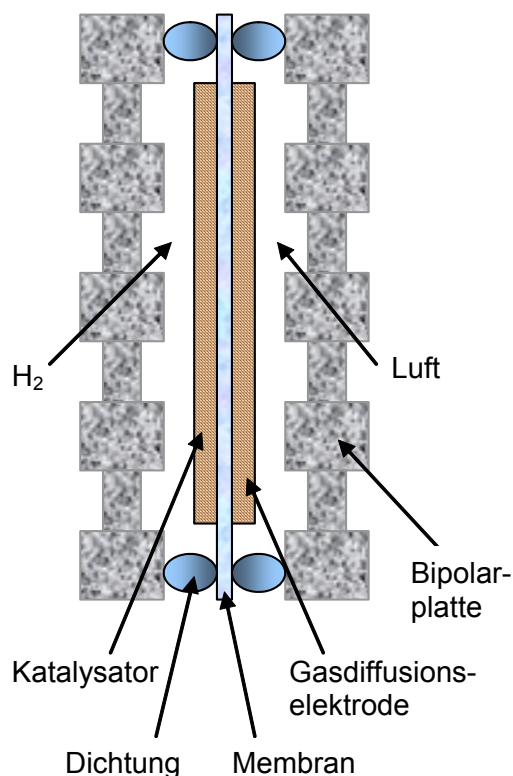
	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Temperatur	niedrig	→	→	→	steigend
Materialien	weniger edel	→	→	→	edel
Gase	Reinstgas	→	→	→	weniger rein
technische Reife	hoch	→	→	→	abnehmend

Im Weiteren wird nur noch auf PEM-Brennstoffzellen eingegangen, da sie für stationäre Energieerzeugungsanlagen im kleinen Leistungsbereich favorisiert werden. Zum Verständnis der Anforderungen, die eine Brennstoffzelle an die Brenngasversorgung und peripheren Einrichtungen stellt, werden im folgenden Abschnitt einige Komponenten einer PEMFC kurz vorgestellt und ihre Funktion erläutert.

## 2.3 Die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC)

Die Membran-Brennstoffzelle ist ein galvanisches Element, das aus zwei durch eine Polymer-Elektrolyt-Membran getrennten Gasräumen besteht. Die Edukte Wasserstoff und Sauerstoff werden kontinuierlich zugeführt und die Reaktionsprodukte gleichzeitig abgeführt. Diese Brennstoffzelle arbeitet mit Wasserstoff oder mit kohlenstoffdioxidhaltigem Reformatgas und kann katodenseitig mit Luft betrieben werden. Die Arbeitstemperatur liegt üblicherweise zwischen 60 und 80 °C, wobei Membran-Brennstoffzellen ein exzellentes Kaltstartverhalten aufweisen. Bedingt durch die niedrige Betriebstemperatur ist eine effektive Katalyse der Reaktion sehr wichtig. Der stark saure Charakter der Membran (vergleichbar mit Schwefelsäure) erfordert den Einsatz von Edelmetallkatalysatoren.

Im Brenngas für PEMFC darf kein Kohlenstoffmonoxid enthalten sein, da CO am anodischen Edelmetallkatalysator Platin adsorbiert wird und diesen nach kurzer Zeit deaktiviert. PEMFC-Systeme mit integrierter Brenngasaufbereitung benötigen daher eine aufwändige Gasreinigungsstufe, die den CO-Gehalt im Reformatgas bis auf möglichst < 20 ppm reduziert /57/.



Eine PEM-Brennstoffzelle besteht aus den Komponenten /57/:

- Membran
- Gasdiffusionselektrode und Katalysator
- Bipolarplatten
- Dichtung

Jede Brennstoffzelle generiert eine Spannung zwischen 1,0 V (Ruhespannung) und ca. 0,6 V unter Nennlast (je nach Hersteller auch abweichend), so dass durch Reihenschaltung mehrerer Zellen zum **Stack** nahezu jede gewünschte Stack-Spannung erreicht werden kann.

Abb. 2-2: Komponenten einer PEM-Brennstoffzelle

Zur Bildung des Brennstoffzellen-Stapels gehören /57/:

- Endplatten
- Stromabnehmerplatten
- Kühlzellen
- Zugstangen
- Positionierungselemente

Vorteile von PEM-Brennstoffzellen:

- Polymerelektrolyt kann nicht aus dem System entweichen
- sehr kompakte Bauweise
- begrenzte Anzahl von Bauteilen (Wiederholteile begünstigen Serienfertigung)
- preiswerte Konstruktionswerkstoffe möglich

Nachteile von PEM-Brennstoffzellen:

- kommerziell verfügbare Polymerelektrolyten sind teuer
- hohe Kosten für Platin-Katalysatoren
- Gefahr der Membranaustrocknung (Versprödung, Absenkung der Leitfähigkeit), ausgeklügeltes Wassermanagement erforderlich

### 2.3.1 Polymer-Elektrolyt-Membran mit Gasdiffusionselektrode und Katalysator

In Membran-Brennstoffzellen besteht der Elektrolyt aus einer festen Kationenaustauscher-Membran, d. h., aus einer im gequollenen Zustand Protonen leitenden Folie auf der Basis eines perfluorierten, sulfonierten Polymers. Auf der Membran sind die sehr dünnen Elektroden, die nanodisperse Edelmetallkatalysatoren enthalten, aufgebracht. Dieser Verbund aus Membran und Elektrode wird als MEA (Membrane-Electrode-Assembly) bezeichnet. Als polymere Elektrolyte werden derzeit Kationenaustauscher-Polymere mit Protonen leitenden Sulfonsäuregruppen angewandt. Durch die Anwesenheit von Wasser entsteht in der Brennstoffzelle ein saures Milieu /57/.

Durch den Strom an Protonen von der Anode zur Katode werden Wassermoleküle mitgerissen, so dass bei hohen Strömen insbesondere die Anodenseite der Membran austrocknen kann und so lokal ein erhöhter elektrischer Widerstand auftritt, der die Leistung und den Wirkungsgrad der Zelle schmälert /57/.

Die anodischen und katodischen Reaktionen (siehe Kapitel 6.3) sind bei reinem Wasserstoffbetrieb am Platin-Katalysator kaum gehemmt, so dass niedrige Katalysatorbeladungen ausreichend sind. Beim Betrieb mit Reformat stellt das in Spuren vorhandene CO ein

Problem dar, da es am Anodenkatalysator adsorbiert. Die Adsorptionsenergie von CO an Platin beträgt ca. 120 kJ/mol, was bei Temperaturen bis 100 °C selbst bei einem Gehalt von nur 10 ppm CO in Wasserstoff zu einer nahezu vollständigen Belegung der Katalysatoroberfläche mit adsorbiertem CO führt /57/. Die Desorption kann nur oxidativ erfolgen und ist wegen der Abwesenheit von Sauerstoff im Reformat nur durch dissoziative Adsorption von Wasser (Wasseraktivierung) möglich. Diese Wasseraktivierung führt zur Bildung von CO<sub>2</sub>, das rasch von der Oberfläche desorbiert. Die entstandene freie Pt-Oberfläche steht wieder für die H<sub>2</sub>-Oxidation zur Verfügung, bis es erneut zur CO-Adsorption kommt.

Es besteht die Möglichkeit, durch Einbringen einer geringen Menge Luft in den Reformatstrom, Sauerstoffadsorbate auf der Katalysatoroberfläche zu erzeugen. Dieses sogenannte **Air-bleed** geschieht üblicherweise mit O<sub>2</sub>-Mengen von max. 5 % des H<sub>2</sub>-Volumenstromes bzw. durch die 100-fache Menge, die zur Oxidation des adsorbierten CO nötig wäre. Das führt zu einer deutlich geringeren Vergiftung des Anodenkatalysators, bringt jedoch die Oxidation eines Teils des Wasserstoffes mit sich, was zu einer geringeren Brennstoffausnutzung und zu unerwünschter Wärmezeugung in der Zelle führt /61/.

Bei Temperaturen über 180 °C ist reines Platin der aktivste Katalysator, da dann durch thermische Aktivierung die Bildung O<sub>2</sub>-haltiger Adsorbate auf der Pt-Oberfläche bereits bei relativ niedrigen anodischen Potenzialen in ausreichendem Maße stattfindet. Weiterhin kommt es bei Temperaturen über 130 °C zu einer nennenswerten Desorption von CO, so dass auch dadurch freie Pt-Plätze für die H<sub>2</sub>-Oxidation generiert werden /57/.

Da in PEMFC i. d. R. niedrigere Temperaturen herrschen, werden Cokatalysatoren in Platinlegierungen eingesetzt, die die zur Entfernung der CO-Adsorbate notwendige Überspannung deutlich senken. Die Zusammensetzung der Legierung wird so gewählt, dass die CO-Adsorption und die Wasseraktivierung möglichst in gleichem Maße ablaufen. Das bislang aktivste System ist ein Pt-Ru-Katalysator mit einem Verhältnis Pt : Ru = 1 : 1 /61/.

Handelsnamen für Polymermembranen sind u. a. Nafion® (Fa. DuPont, D) und Dow-XOS (Fa. Dow Chemical, USA). Als Elektrolyt wird zur Zeit hauptsächlich die Nafion®-Membran der Fa. DuPont verwendet. Problematisch ist der sehr hohe **Preis** von 800 – 1000 US-\$/m<sup>2</sup>, der mit Massenfertigung fallen würde, aber auf Grund des aufwändigen Herstellungsverfahrens und des hohen Preises der fluorierten Edukte trotzdem relativ hoch bleiben wird. Weiterhin ist Nafion® durchlässig für O<sub>2</sub>, so dass eine Mindestdicke des Elektrolyten nicht unterschritten werden kann, um eine Diffusion von Sauerstoff zur Anode und die damit verbundene Leistungsminderung durch Mischpotenzialbildung zu unterbinden. Es diffundiert auch Wasserstoff durch die Membran und verursacht einen Verlustvolumenstrom. Akzeptä-

bel sind sehr kleine Leckströme, die weniger als ein Prozent Wasserstoffverlust durch die Membran verursachen /57/. Das in der Nafion®-Membran vorhandene Wasser wird bei Temperaturen über 100 °C unter Normaldruck abgegeben, weshalb eine PEMFC mit Nafion® nur bis zu dieser Betriebstemperatur funktionsfähig ist. Ein Elektrolyt, der auch bei höheren Temperaturen eine ausreichende Protonenleitfähigkeit aufweist, wäre deutlich im Vorteil gegenüber Nafion® /17/.

Neuentwicklungen beschäftigen sich mit **Hochtemperaturmembranen**, die ab einer Starttemperatur von 130 °C bzw. bei einem Optimum zwischen 160 und 180 °C arbeiten und eine hohe CO-Verträglichkeit aufweisen. Die CO-Toleranz ist temperaturabhängig, wobei ein stabiler Betrieb dieser Zellen mit z. B. 5 Vol% CO im Brenngas bei 180 °C möglich sein soll /9/. Hochtemperatur-PEM-BZ können ohne Befeuchtung betrieben werden und da das als Reaktionsprodukt anfallende Wasser immer dampfförmig vorliegt, ist eine solche Zelle unempfindlicher gegen schwankende Betriebsbedingungen (Druck, Temperatur) als Niedertemperatur-PEM-BZ /9/. Durch die hohe CO-Verträglichkeit kann die Gasaufbereitung vereinfacht werden, da eine CO-Feinreinigung nicht benötigt wird. Allerdings wird das Stackhandling komplizierter, da zum Erreichen der Starttemperatur von 130 °C Wärme eingekoppelt und die Kühlung des Stacks unter Last mit geeigneten Wärmeträgern (z. B. Thermoöl) erfolgen muss. Außerdem müssen alle für den Stackaufbau verwendeten Materialien für die hohen Temperaturen geeignet sein.

### 2.3.2 Bipolarplatten

Um eine gewünschte Stack-Leistung zu erzeugen, werden mehrere Brennstoffzellen in Reihe geschaltet. Die Trennplatte zwischen den einzelnen elektrochemischen Zellen ist die bipolare Separatorplatte (Bipolarplatte). In diese Platte wird ein **Strömungsfeld** aus mehreren Kanälen eingebracht, wobei alle Kanäle möglichst gleich lang sein sollten, um eine gleichmäßige Versorgung über die Querschnittsfläche von einigen hundert cm<sup>2</sup> einer Zelle mit den Brenngasen zu gewährleisten. Die Prozessgase strömen durch die Kanäle und versorgen so die gesamte von den Gasdiffusionselektroden überdeckte aktive Fläche mit den Reaktanden und entsorgen gleichzeitig das entstehende Produktwasser. Die Fließgeschwindigkeit der Gase in den Kanälen sollte 10 m/s nicht übersteigen, um die Druckabfälle zu minimieren. Bei einer genauen Berechnung muss berücksichtigt werden, dass sich die Gase (H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>) auf ihrem Weg durch die Kanäle verbrauchen, wohingegen auf der Katodenseite Produktwasser entsteht. In /57/ wird ein auf Erfahrungswerten beruhendes Verhältnis von Kanalbreite zu Stegbreite von 1:1 angegeben. Die Tiefe der Kanäle ist konstruktionsbedingt und liegt im Bereich von 0,5 mm – sie sind jedoch meist auf der Luftseite tiefer als auf der Wasserstoffseite. Die Kanäle und Stege der Bipolarplatten auf der

Anoden- und Katodenseite sind möglichst gleichmäßig anzuordnen, um eine hohe Überdeckung, einen gleichmäßigen Anpressdruck und damit eine gute elektrische **Kontaktierung** zwischen den Elektroden und den Bipolarplatten zu erreichen.

Der elektrische Strom fließt durch den gesamten Brennstoffzellen-Stapel, also auch durch die Bipolarplatten. Die Leitfähigkeit des Plattenmaterials sollte  $> 10 \text{ S/cm}$  betragen. Damit sich die Spannungspotenziale der einzelnen Zellen aufaddieren können, müssen die Bipolarplatten gegeneinander elektrisch isoliert sein. Das kann z. B. realisiert werden, indem die Elektrolyt-Membranen über sie hinausragen, ihre Kontaktflächen untereinander mit Isolierfolie beklebt oder die Bipolarplatten in einen isolierenden Kunststoffrahmen integriert werden.

Außerdem ist die bei der Brennstoffzellen-Reaktion entstehende Wärme abzuleiten. Der Kontakt der Bipolarplatte mit Luft und Wasserstoff sowie dem flüssigen, deionisierten Wasser darf nicht zu Korrosion oder sonstigen unerwünschten Reaktionen an der Platte führen. Das saure Milieu in der Brennstoffzelle darf die Bipolarplatte nicht angreifen, da sonst der eingesetzte Katalysator durch Korrosionsprodukte vergiftet oder durch Bildung einer Oxidschicht auf der Plattenoberfläche der elektrische Widerstand deutlich erhöht werden könnte. Die **Korrosionsbeständigkeit** bestimmt in erheblichem Maße die Lebensdauer des Gesamtsystems.

Es kommen metallische oder grafitische Materialien zur Anwendung. Metallische Bipolarplatten haben den entscheidenden Vorteil, dass sie aus dünnen Blechen in preiswerten Umform- und Fügeverfahren hergestellt werden können. Doch die zur Zeit verwendeten Materialien und Technologien lösen die auftretenden Korrosionsprobleme nicht, so dass die Platten noch aufwändig beschichtet werden müssen /57/.

Im Temperaturbereich der PEMFC ist Grafit ein chemisch sehr stabiler Werkstoff. Es ist ein guter elektrischer und Wärmeleiter. Grafit besitzt eine Fülle unterschiedlicher Eigenschaften, die durch den Herstellungsprozess teilweise gezielt verändert werden können. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, Grafit mit anderen Werkstoffen zu kombinieren und so einen Verbundwerkstoff zu erzeugen, der gegenüber reinem Grafit neue Eigenschaften aufweist /57/.

Die Kosten der Bipolarplatten belaufen sich auf ca. ein Drittel der Gesamtkosten einer Brennstoffzelle. Da Bipolarplatten neben der MEA die häufigste Wiederholeinheit in einem Stack darstellen, wirkt sich eine Kostensenkung entscheidend auf die Gesamtkosten eines BZ-Systems aus. Eine heute übliche Technologie ist das spanende Bearbeiten einer



massiven Graphitplatte. Diese Technik ist noch nicht geeignet, Platten in großer Stückzahl zu niedrigen Kosten herzustellen /57/.

### 2.3.3 Wassermanagement

Das Wassermanagement der PEM-Brennstoffzelle stellt ein Prozessdetail dar, das auf die Funktion der Ionenleitung des Elektrolyten einen wesentlichen Einfluss hat. Wie schon erwähnt ist eine PEM nur in gequollenem Zustand ionenleitend. Verliert die Membran das Wasser durch Austrocknung, sinkt die ionische Leitfähigkeit. Bei einer vollständigen Austrocknung kommt der Iontentransport zum Stillstand. Bei der Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff fällt Wasser an, das für die Befeuchtung der Membran sorgt. Kommt Luft als Oxidans zur Anwendung, kann das Produktwasser in den Luftstrom verdampfen. Durch die sehr große Oberfläche und die Gasführung durch die Bipolarplatten wird die Verdampfung des Wassers unterstützt, so dass die Prozessluft vollkommen mit Wasserdampf gesättigt wird. Über die Steuerung der Zelltemperatur kann auf die Verdampfungsrate des Wassers Einfluss genommen werden. Kritisch sind jedoch die Bereiche der Zelle, in denen die Luft ungesättigt einströmt. Diese Austrocknungserscheinungen können minimiert werden, wenn die Prozessluft vor dem Eintritt in die Zelle befeuchtet wird. Überschüssiges Prozesswasser muss wirksam abgeführt werden, damit ein permanenter Kontakt der Prozessgase mit den elektrochemisch aktiven Zonen gewährleistet ist und die Zelle nicht „ertrinkt“.

### 2.3.4 Der Brennstoffzellen-Stapel (engl. Stack)

Der Stack ist ein System aus identischen Baugruppen, den in Serie geschalteten Brennstoffzellen. Die Anzahl der Zellen bestimmt die Spannung des Stapels und die aktive Fläche der Zellen bestimmt die Stromstärke. Jede Einzelzelle generiert eine Spannung von einigen 100 mV bis 1,0 V, wobei über die aktive Fläche der Brennstoffzelle Stromdichten von 500 bis über 1.000 mA/cm<sup>2</sup> fließen. Meist werden Stromstärken von 100 – 150 A generiert. Somit bestimmt letztendlich die gewünschte elektrische Stack-Leistung die Anzahl der verschalteten Zellen. Eine Zielgröße ist hierbei die Leistungsdichte (W/l) oder die spezifische Leistung (W/kg) des Stacks. Allerdings ist die Anzahl der verschalteten Einzelzellen begrenzt, da eine zu hohe Leistung in der Praxis zu Anwendungsschwierigkeiten führt. Bei höheren Leistungen wäre der Einsatz mehrerer Stacks sinnvoller. Da der Umwandlungswirkungsgrad proportional der Zellspannung ist, wird ein Stack meist für einen Wirkungsgrad von 50 % bei Nennlast ausgelegt, was einer Zellspannung von 0,615 V entspricht /4/.

Je nach Leistungsgröße eines Stacks lassen sich verschiedene Konzepte realisieren, die sich hauptsächlich in der Art der **Kühlung** unterscheiden: selbstatmende, luftgekühlte,

prozessluftgekühlte und flüssigkeitsgekühlte Brennstoffzellen. Bei selbstatmenden Stacks ist die Leistung so niedrig, dass die benötigte Sauerstoffzufuhr durch Selbstkonvektion und Diffusion direkt aus der Umgebungsluft erfolgen kann. Durch die geringe Leistungsdichte ist die Wärmeentwicklung gering. Bei der luftgekühlten Brennstoffzelle wird die Umgebungsluft durch den Stapel gesaugt und als Kühlmittel genutzt. Ein solcher Stack ist sehr voluminös, da auf Grund der geringen volumenbezogenen Wärmekapazität der Luft ein großer Luftvolumenstrom benötigt wird. Einfacher lässt sich die Prozessluft gleichzeitig als Kühlmedium verwenden, wofür jeweils nur ein Luftkanal pro Zelle ausreicht. Der erhöhte Luftvolumenstrom erhöht jedoch die Gefahr des Austrocknens der Membran, weshalb dieser Typ Brennstoffzelle nur bei niedriger Temperatur betrieben werden kann.

Für den Betrieb einer flüssigkeitsgekühlten Brennstoffzelle ist ein komplexeres System mit einem separaten Kühlmittelkreislauf und Wärmeübertrager notwendig. Aber erst dadurch wird es möglich, die anfallende Wärme als Nutzwärme auszukoppeln und den Stack kompakt zu gestalten. Für höhere Leistungen bietet sich immer ein System mit **Flüssigkeitskühlung** an. Auf die anderen Arten der Brennstoffzellen-Kühlung wird in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen.

Für die **Kühlung** des Stacks wird deionisiertes Wasser (d. h., Wasser mit sehr geringer Leitfähigkeit) verwendet, um keine Verlustströme zu erhalten. Die Kühlkanäle können in die Bipolarplatten integriert werden oder es werden separate Kühlzellen mit den Brennstoffzellen gestapelt. So kann je nach Konzept für jede Zelle, jede zweite oder auch erst nach mehreren Zellen eine Kühlzelle oder ein Kühlkanal geschaltet werden. Die Temperaturverteilung über die Einzelzellen soll möglichst gleichmäßig sein, so dass die Spreizung zwischen Kühlwassereintritts- und -austrittstemperatur nicht zu hoch sein sollte (max. 5 K). Dementsprechend muss der Kühlmittelfluss ausgelegt werden /4/.

Der Brennstoffzellen-Stapel wird mit Stromabnehmerplatten abgeschlossen, über die der elektrische Strom zum Verbraucher geführt wird. Mittels Endplatten und Zugstangen wird der Zellstapel unter definierter Krafteinwirkung zusammengepresst. Dadurch wird einerseits der Zellstapel gegenüber der Umgebung abgedichtet, andererseits wird der Kontaktwiderstand zwischen den Elektroden und den Bipolarplatten gesenkt. Der Anpressdruck darf keine plastischen Verformungen an den Zellkomponenten hervorrufen und es dürfen keine zu hohen mechanischen Spannungen zu Rissbildungen führen. Je nach Zellkonstruktion variiert der Anpressdruck und liegt in der Regel bei 2 – 4 N/mm<sup>2</sup> mit einer gleichmäßigen Verteilung der Druckspannung über die Zellenfläche von  $\pm 0,5$  N/mm<sup>2</sup> /57/.

Die konstruktive Gestaltung der Brennstoffzellen, insbesondere der Bipolarplatten, muss eine gleichmäßige Leitung und Verteilung der Elektronen an und zu den Elektroden gewährleisten. Der elektrische Strom fließt durch den gesamten Zellstapel. Jeder ohmsche Widerstand erhöht die thermische Verlustleistung des Stacks und verringert dadurch den Wirkungsgrad. Die Verlustspannung ist linear abhängig vom Strom ( $U = R \cdot I$ ) und die Verlustleistung ist abhängig vom Quadrat des Stromflusses ( $P = R \cdot I^2$ ). Die elektrische Leitfähigkeit aller am Stromfluss beteiligten Stack-Komponenten muss also umso höher sein, je höher die angestrebte Stackleistung ist. Für Bipolarplatten wird z. B. eine Verlustspannung von weniger als 30 mV bei Volllast angestrebt [57]. Höhere Verluste werden dann akzeptiert, wenn sie andere Vorteile mit sich bringen, wie z. B. Kostenreduktion, Gewichtsersparnis, Materialersparnis, Volumenreduktion, Komfort und Betriebssicherheit.

Generell ist ein höherer **Betriebsdruck** günstig für die Stackleistung, da insbesondere die Erhöhung des Sauerstoff-Partialdrucks die Zellenleistung verbessert. Außerdem trocknen die Membranen bei höherem Druck langsamer aus. Für die Wahl des Betriebsdruckes und des erwünschten Druckverlustes im Stack muss ein Optimum gefunden und der erforderliche Kompressionsaufwand zur Druckerhöhung der Medien dem Leistungsgewinn gegenübergestellt werden.

## 2.4 Brennstoffzellensysteme

### 2.4.1 Brennstoffauswahl

Der Einsatz von reinem **Wasserstoff** als Brenngas für Brennstoffzellen ist weder ökonomisch noch technisch einfach zu realisieren, da praktisch kein Wasserstoff-Verteilungssystem existiert. Daher werden Brennstoffzellen-Systeme zum einen mit Luft als Oxidationsmittel, zum anderen – zumindest für eine gewisse Übergangszeit – mit kohlenstoffhaltigen Brennstoffen betrieben, die entweder direkt oder nach einer entsprechenden chemischen Umwandlung in der Brennstoffzelle umgesetzt werden. Die für die Umwandlungsprozesse benötigte endotherme Reaktionswärme wird entweder extern über einen separaten Brenner oder intern im Reformierprozess bereitgestellt.

Für stationäre Anwendungen ist eine Reihe von **Brennstoffen** prinzipiell geeignet, jedoch werden zur Zeit hauptsächlich Erdgas, Heizöl und Flüssiggas (z. B. Propan) diskutiert. Eine Auswahl an Brennstoffen ist in Tabelle 2-3 mit einigen wichtigen Eigenschaften aufgelistet.

Tabelle 2-3: Auswahl möglicher Brennstoffe und wichtige Eigenschaften /66/, /21/

Brennstoff	Summenformel	Heizwert	Dichte bei Normzustand	volumenbezogene Energie	Siedepunkt	Zündgrenze Zündtemp.	Reformiertemperatur
		kJ/kg	g/l	kJ/l	°C	in Luft	°C
Wasserstoff	H <sub>2</sub>	120.000	0,09	11	-252	4-75 Vol%	
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	20.000	792	15.900	64,5	3-36 Vol%	250-350
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OH	26.970	789	21.300	78,3	4-14 Vol%	650-800
Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	46.300	2,01	93	-42	2,1-9,5 Vol%	650-800
Erdgas	CH <sub>4</sub>	44.000	0,81	36	-162	5-13,5 Vol%	650-800
Benzin	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	44.200	720	31.800	30-215	220 °C	650-800
Heizöl	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	42.600	830	35.360	170-390	240 °C	800-1000

Brennstoffzellen benötigen, um Strom liefern zu können, eine umfangreiche **Infrastruktur**. Eine vollständige Brennstoffzellen-Anlage besteht aus den Komponenten Gasaufbereitung, Gas- und Wärmemanagement, dem Zellstack und dem elektrischen Betriebsteil.

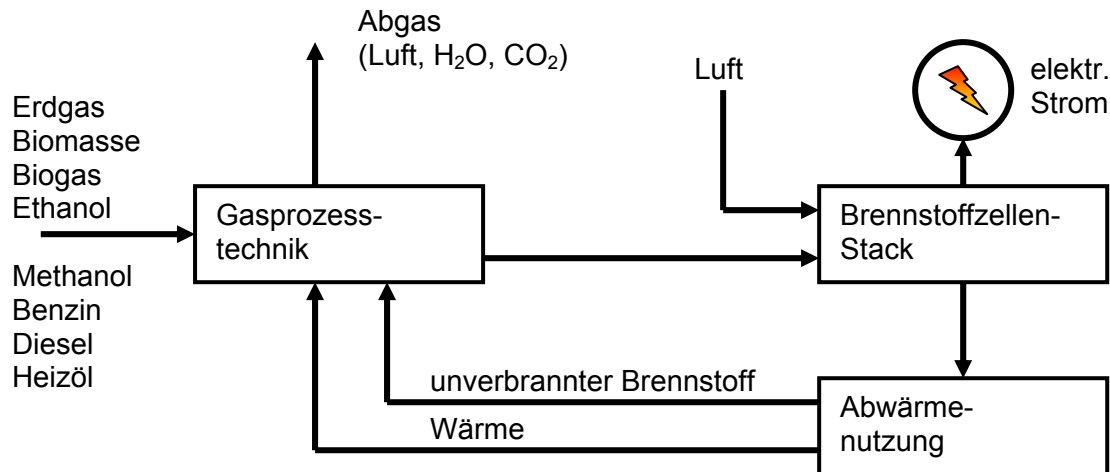


Abb. 2-3: Vereinfachtes Schema eines Brennstoffzellen-Gesamtsystems /56/

Aus chemischer Sicht ist **Wasserstoff** das geeignetste Brenngas für Brennstoffzellen. Er lässt sich z. B. durch elektrolytische Wasserspaltung herstellen. Ökologisch und ökonomisch sinnvoll ist diese Möglichkeit insbesondere, wenn preiswert erzeugte elektrische Energie zur Verfügung steht oder ein hoher Reinheitsgrad des Wasserstoffs benötigt wird. Bei regenerativer Erzeugung der für die **Elektrolyse** notwendigen elektrischen Energie ist eine CO<sub>2</sub>-freie Wasserstoffherzeugung möglich. Für **stationäre Anwendungen** könnte die Wasserstoff-Verteilung über Rohrleitungsnetze erfolgen. Bei der Umwidmung von bestehenden Erdgasleitungen auf Wasserstoff-Betrieb sind – soweit keine Kunststoffrohre verwendet wurden – bis auf den etwaigen Austausch von Dichtungen in Ventilen und Armaturen keine technischen Umrüstmaßnahmen zu treffen. Für neu verlegte Niederdruck-Gasnetze können die heute eingesetzten geschweißten Stahlrohre verwendet werden, deren Kosten mit denen von Erdgas-Leitungen vergleichbar sind /10/.

Als Primärenergieträger ist **Erdgas** von besonderer Bedeutung und auf Grund der ausgebauten Infrastruktur aus heutiger Sicht der am besten geeignete Brennstoff. Bei Substitution existierender Anlagen zur Wärmeerzeugung ist in aller Regel ein Erdgasanschluss vorhanden. Im Vergleich zu Rohöl sind die statische Reichweite von Erdgas länger sowie das C/H-Verhältnis günstiger und damit der spezifische CO<sub>2</sub>-Ausstoß geringer /10/.

In der chemischen Industrie fallen **Synthesegase** und Restwasserstoff in unterschiedlicher Reinheit und Zusammensetzung an. Je nach Herstellungsverfahren werden Synthesegasgemische gebildet, die als einen Hauptbestandteil Wasserstoff, daneben jedoch eine Reihe anderer Gase ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  etc.) enthalten. Beim heutigen Entwicklungsstand müssten wasserstoffreiche Synthesegase sorgfältig gereinigt werden, was verfahrenstechnisch und energetisch sehr aufwändig ist.

## 2.4.2 Brennstoffaufbereitung

Für den Brennstoffzellenbetrieb mit kohlenwasserstoffhaltigen Energieträgern sind Verfahren zur Umwandlung in Wasserstoff erforderlich. Ein sehr effektives Verfahren zur Wasserstofferzeugung ist die Dampfreformierung von Methan. Aus dem Erdgas müssen feste Bestandteile (z. B. Staub) und prozessschädliche gasförmige Bestandteile, insbesondere Schwefelkomponenten, vor dem Eintritt in den Reformer entfernt werden.

### 2.4.2.1 Entschwefelung

Nahezu alle für die Wasserstofferzeugung eingesetzten Energieträger enthalten in gewissen Mengen Schwefel. Im Vergleich zu Heizöl oder Kohle ist der Schwefelgehalt bei Erdgas im Allgemeinen vernachlässigbar und zu gering, um das Gas eindeutig am Geruch erkennen zu können. Es werden daher in der öffentlichen Gasversorgung aus Sicherheitsgründen geringe Mengen schwefelhaltiger Geruchsstoffe zugesetzt. Viele in den Wasserstofferzeugungsprozessen eingesetzte Katalysatoren sind jedoch sehr empfindlich gegen Schwefel oder werden gar beschädigt, wie z. B. die häufig in Dampfreformern eingesetzten Ni-Katalysatoren /25/. Daher ist eine Entschwefelungsstufe vorzuschalten, um schwefelfreies Erdgas für den Einsatz im Reformer zu erhalten.

Als **Odoriermittel** werden zur Zeit je nach Gaslieferanten Thiophene, Mercaptane oder Gemische daraus eingesetzt. Die GASAG Berlin odoriert z. B. mit Spotleak 1005, einem Gemisch aus 70 % THT ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ ) und 30 % TBM (Tertiär-Butyl-Mercaptan) /16/, die ENSO Dresden verwendet Scentinel E mit ca. 75 % TBM, 15 % IPM (Isopropylmercaptan) und 10 % NPM (n-Propylmercaptan) /68/. In der Praxis liegen die Zugabemengen (Odoriermittelmenge je  $\text{m}^3$  Erdgas) bei ca.  $10 \text{ mg/m}^3$ , die Obergrenze liegt bei  $120 \text{ mg/m}^3$ , bei Stoßodorierung sogar bei  $150 \text{ mg/m}^3$ . Das DVGW-Arbeitsblatt G280 „Gasodorierung“, das die Zugabe von Odoriermitteln regelt, wird zur Zeit bezüglich der Maximalwerte überarbeitet mit dem Ziel, dass nur bei kurzzeitiger Stoßodorierung eine Zugabe von  $30 \text{ mg/m}^3$  überschritten werden darf. Noch nicht abgeschlossen ist die Entwicklung schwefelfreier Odoriermittel, wodurch nicht zuletzt die  $\text{SO}_2$ -Emissionen gesenkt werden könnten. Seit 2002 ist ein neu

entwickeltes Odoriermittel Gasodor™ S-Free™ zugelassen und im DVGW-Arbeitsblatt G280 aufgenommen worden. Der Erfahrungsbericht über einen Feldversuch in Mosel-Eifel wurde in /65/ publiziert. Allerdings ist die Umstellung auf dieses neue Odoriermittel mit Kosten verbunden und der neue Geruch muss erst noch von der Bevölkerung akzeptiert und als Gefahr drohend erkannt werden, so dass eine Einführung dieser neuen Technologie erst noch diskutiert wird.

Für Kleinsysteme zur Hausenergieversorgung kann die Entschwefelung mit speziellen **Aktivkohlen** erfolgen, die z. B. in einer zweistufigen Schüttung die Schwefelkomponenten auf weniger als 1 ppm reduzieren. Die Reinigungswirkung der Aktivkohlen beruht auf einer Anlagerung von organischen Molekülen an der großen inneren Oberfläche der Aktivkohle, die teilweise mehr als 1.000 m<sup>2</sup>/g beträgt /25/. An den Aktivkohlen lagern sich nicht nur schwefelhaltige Verbindungen an, sondern alle organischen Moleküle im Erdgas, die über eine bestimmte Größe verfügen. Je nach Quelle des Erdgases können mehr als 10 Vol% an anderen Kohlenwasserstoffen enthalten sein, die alle schwerer als Methan sind. Diese Gasbegleitstoffe können eine ähnliche Struktur und Größe wie die schwefelhaltigen Verbindungen besitzen und werden nahezu gleich gut an der Aktivkohle angelagert. Dadurch wird die Anlagerung der schwefelhaltigen Moleküle erschwert, was eine deutliche Verkürzung der Lebensdauer zur Folge hat. Daher sind relativ große Mengen an Aktivkohle notwendig je länger die Lebensdauer ausgelegt werden soll. Da keine optische Kontrolle des Sättigungsgrades möglich ist, müssen regelmäßig Gasproben entnommen werden.

Diese Nachteile von Aktivkohlen sollen bei neu entwickelten Adsorbern nicht mehr vorhanden sein. So hat z. B. BASF Adsorber vorgestellt, die eine deutlich höhere Kapazität als Aktivkohlen haben sollen und deren Lebensdauer unabhängig von der Gaszusammensetzung ist, da die Anlagerung von Gasbegleitstoffen fast vollständig unterdrückt wird. Diese Adsorber verfärben sich bei Anlagerung von schwefelhaltigen Verbindungen, was eine einfache optische Endpunktserkennung ermöglichen und damit Gasanalysen überflüssig machen soll. Die Testphase ist derzeit noch nicht abgeschlossen /25/.

Bei erdgasbetriebenen Brennstoffzellen-Blockheizkraftwerken werden oftmals **ZnO-Betten** eingesetzt, in denen der Schwefelwasserstoff zu Wasser und Zinksulfid reagiert:



Auch Mercaptane und teilweise COS können so entfernt werden, nicht jedoch die Thiophene. Diese müssen mit Hilfe eines weiteren Katalysators und einer Wasserstoffzudosierung zunächst zu Schwefelwasserstoff H<sub>2</sub>S umgesetzt werden, so dass mit Thiophenen odorisierte Erdgasqualitäten beim Einsatz von ZnO-Betten einen höheren Entschwefelungsaufwand

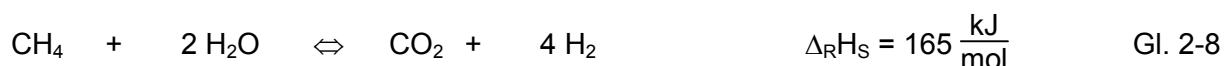
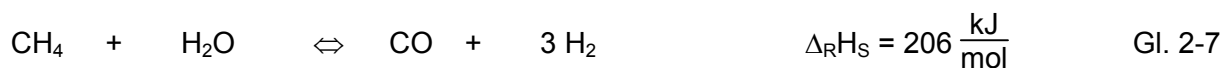
erfordern. Stöchiometrisch betrachtet, werden für die Entfernung von 1 g Schwefelwasserstoff (34 g/mol) ca. 2,38 g ZnO (81 g/mol) benötigt, jedoch kann erfahrungsgemäß das ZnO-Bett bis zum Durchbruch etwa 25 % der stöchiometrisch möglichen Menge an H<sub>2</sub>S aufnehmen. Typische Betriebstemperaturen für ZnO-Betten liegen im Bereich zwischen 100 und 400 °C [56].

Beim Einsatz von Aktivkohle in dezentralen Hausenergieversorgungssystemen muss bedacht werden, dass nach der Entschwefelung das Erdgas nicht mehr am Geruch zu erkennen ist. Auch die Entsorgung muss berücksichtigt werden. Derzeit steht noch nicht fest, ob die beladenen Aktivkohle-Schüttungen als Sondermüll behandelt werden müssen und wie eine Entsorgung organisiert werden sollte.

#### 2.4.2.2 Wasserstofferzeugung

Neben der Wasserstoffgewinnung durch Elektrolyse, die im kommerziellen Markt eher eine untergeordnete Rolle spielt, sind hauptsächlich die Verfahren der Dampfreformierung, der partiellen Oxidation oder der thermischen/katalytischen Spaltung zur Erzeugung von Wasserstoff aus kohlenstoffhaltigen Energieträgern etabliert.

Bei der **Dampfreformierung** von Methan, dem Hauptbestandteil des Erdgases, entsteht durch Zufuhr von Wasserdampf und Wärme über einen externen Brenner unter Anwesenheit eines Katalysators ein wasserstoffreiches Gasgemisch mit bis zu 80 Vol% Wasserstoff im trockenen Produktgas. Die Dampfreformierung läuft im Wesentlichen nach den zwei unabhängigen Reaktionsgleichungen



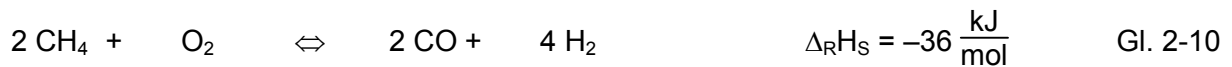
bei Reaktionstemperaturen von 600 – 950 °C ab. Da sich abhängig von den Reaktionsparametern Druck, Temperatur und Wasserdampfüberschuss nach dieser Reformierstufe CO-Konzentrationen bis über 10 Vol% einstellen, werden als weitere Reaktionsstufen die so genannten CO-Konverter oder Shift-Stufen nachgeschaltet, um den Kohlenstoffmonoxidanteil möglichst unter 0,5 Vol% im trockenen Gas zu vermindern und weiteren Wasserstoff zu gewinnen. Die CO-Konvertierung erfolgt nach der exothermen homogenen Wassergasreaktion





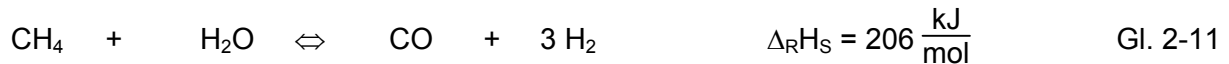
Im Bericht zur Technikfolgenabschätzung "Brennstoffzellen-Technologie" /10/ wird erwähnt, dass die derzeit kleinsten kommerziellen Erdgasreformer mit einer Wasserstofferzeugungsrate von  $\dot{V}_N = 100 \text{ m}^3/\text{h}$  angeboten werden, was einer Leistung von ca. 300 kWh/h entspricht.

Ein weiteres wichtiges Wasserstofferzeugungsverfahren ist die **Partielle Oxidation**, die im Gegensatz zur Dampfreformierung keine besonderen Anforderungen an die Eduktqualität stellt und daher insbesondere auch für den Einsatz von langkettigen Kohlenwasserstoffen wie Benzin, Diesel und Heizöl geeignet ist. Die Kohlenwasserstoffe werden unter Sauerstoffmangel bei Temperaturen bis über 1.300 °C und Drücken bis zu 90 bar umgesetzt. Die Reaktionsgleichung kann vereinfacht am Beispiel von Methan dargestellt werden:



Durch die stark unterstöchiometrische Sauerstoffzufuhr wird das Methan nur teilweise oxidiert. Da die Affinität des Sauerstoffs zu Kohlenstoff wesentlich größer ist als zu Wasserstoff, bezieht sich diese Oxidation nahezu ausschließlich auf den Kohlenstoff, so dass ungebundener Wasserstoff verbleibt. Ein Katalysator ist nicht erforderlich. Die Partielle Oxidation verläuft exotherm, daher ist keine Wärmezufuhr über einen externen Brenner erforderlich und die Start- und Lastwechselzeiten sind prinzipbedingt niedriger als bei der Dampfreformierung. Die Wasserstoffausbeute ist zunächst niedriger als beim Dampfreformieren, da lediglich der im Kohlenwasserstoff gebundene Anteil an  $\text{H}_2$  zur Verfügung steht. Wird der Partielle Oxidation jedoch eine Konvertierung nach der homogenen Wassergasreaktion nachgeschaltet, entsteht im Prinzip die gleiche Wasserstoffmenge. Allerdings ist immer der erhebliche Stickstoffanteil im Produktgas zu beachten, der mit der partiellen Verbrennungsluft eingetragen wird und der zur deutlichen Verringerung des Wasserstoffanteils im Synthesegas führt. Probleme bei der Wasserstofferzeugung über das Verfahren der Partielle Oxidation liegen zum einen in der Neigung gerade höherer Kohlenwasserstoffe, thermisch zu zerfallen und Ruß zu bilden sowie in den hohen Betriebstemperaturen, die zu erheblichen Materialbelastungen der Reaktorwände führen /56/.

Im Vergleich dazu kann die **Autotherme Reformierung** als eine Kombination von reiner Wasserdampfreformierung und Partieller Oxidation angesehen werden. Hier werden dem Kohlenwasserstoff Luft und Wasser zudosiert. Ein Teil des benötigten Oxidationsmittels wird somit durch die Reduktion von  $\text{H}_2\text{O}$  bereitgestellt. Ein wesentlicher Vorteil besteht wiederum darin, dass ein externer Brenner nicht benötigt wird. Daraus resultieren ähnlich günstige Start- und Lastwechselzeiten wie bei der Partielle Oxidation. Die chemische Reaktion kann mit den Gleichungen beschrieben werden:



Die exotherme Partielle Oxidation stellt den Energiebedarf für die endotherme Reformierreaktion zur Verfügung. Hier führt der Einsatz von Wasser zu einem höheren Stoffmengenanteil des Wasserstoffs im Reformat als bei der reinen Partiiellen Oxidation. Im Vergleich zur Dampfreformierung hat das autotherme Verfahren einen deutlich geringeren Energiebedarf, der durch weitere Zugabe von Luftsauerstoff, also durch eine Verstärkung der exothermen Partiiellen Oxidation, bereitgestellt werden kann. Die Reaktionen laufen üblicherweise an Katalysatoren bei Temperaturen von ca. 700 bis 1000 °C ab.

Tabelle 2-4: Kenngrößen verschiedener Reformierverfahren /21/

Verfahren	Chem. Reaktion der Kohlenwasserstoffe	Reformiertemperatur (°C)	Katalysatoren	Merkmale
Partielle Oxidation	Unterstöchiometrische Verbrennung	1200 – 1600	nicht erforderlich	schnelles Startverhalten, gute Dynamik, ca. 40 % H <sub>2</sub> im trockenen Produktgas
Dampf-reformierung	Umsetzung mit Wasserdampf	650 – 800	Ni oder Edelmetalle	externes Aufheizen, begrenzte Dynamik, ca. 75 % H <sub>2</sub> im trockenen Produktgas
Autotherme Reformierung	Umsetzung mit Wasserdampf und Luftsauerstoff	700 – 1000	Edelmetalle	schnelles Startverhalten, gute Dynamik, ca. 40 % H <sub>2</sub> im trockenen Produktgas

Ein weiteres sehr interessantes Verfahren zur Wasserstofferzeugung ist das thermische oder katalytische **Cracken von Kohlenwasserstoffen**. Bei Temperaturen oberhalb von 800 °C wird z. B. Propan an einem Katalysator in Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegt:



Das erzeugte Gasgemisch besteht dann aus über 90 % Wasserstoff, der Rest ist Methan, das als Zwischenprodukt des Crackprozesses den Betrieb einer PEMFC praktisch nicht beeinträchtigt. Über diesen verfahrenstechnisch relativ simplen Prozess kann ohne komplexe und aufwändige Gasreinigungsverfahren eine Wasserstoffqualität bereitgestellt werden, die für den Einsatz in einer PEMFC geeignet ist. Die Wasserstofferzeugung durch das katalytische Cracken von Propan kann daher in sehr kostengünstigen Systemen mit nur zwei Reaktionsstufen, der Crack-Stufe und einer Methanisierung zur Beseitigung der Spuren

von CO, ausgeführt werden. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt in der im Vergleich zur Reformierung geringen Wasserstoffproduktion und dem damit verbundenen geringeren Wirkungsgrad.

Ein Crack-System wird üblicherweise im Batch-Betrieb mit mindestens zwei Reaktoren gefahren, von denen einer sich im Crackzyklus befindet, während der andere von dem angesammelten Kohlenstoff z. B. durch Abbrennen gereinigt wird. Der Nutzungsgrad des eingesetzten Kohlenwasserstoffs kann ganz erheblich gesteigert werden, wenn die dabei frei werdende Wärme in dem jeweiligen Anwendungsfall genutzt werden kann /56/.

#### 2.4.2.3 CO-Feinreinigung

Insbesondere PEMFC reagieren bei Betriebstemperaturen von 60 bis 80 °C empfindlich auf die Anwesenheit von **Kohlenstoffmonoxid**, lediglich 10 bis 20 ppm werden im Allgemeinen als zulässig angegeben /4/. Dies beruht auf der Vergiftung der Platinbelegung der Anode, wodurch Zellspannung und Reaktionsgeschwindigkeit und damit auch der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle sinken. Durch Zulegieren von Ruthenium kann die CO-Verträglichkeit der PEMFC verbessert werden, die Ziele der Entwicklungsbemühungen liegen bei einer CO-Restkonzentration bis zu einigen hundert ppm. Mit steigender Temperatur verlagert sich das Gleichgewicht des Adsorptions- und Desorptionsvorganges von CO in die Desorptionsrichtung /61/.

Für den Einsatz in einer Membran-Brennstoffzelle ist der CO-Gehalt nach der Shift-Stufe mit 0,5 bis 2 Vol% jedoch noch deutlich zu hoch, so dass eine CO-Feinreinigungsstufe notwendig ist. Grundsätzlich sind verschiedene Verfahren der CO-Feinreinigung bekannt und auch verfügbar. So sind z. B. die Druckwechseladsorption, Hochtemperaturdiffusion durch Metallmembranen, Niedertemperaturdiffusion durch Polymermembranen, Kohlenstoffdioxidwäscher mit nachfolgender Methanisierung oder die selektive katalytische Oxidation des Kohlenstoffmonoxids an Platin- oder Rutheniumkatalysatoren einsetzbar /61/.

**Membrantrennverfahren** bieten den Vorteil, in einem Verfahrensschritt höchste Gasreinheiten erzielen zu können. Mit Metallmembranen, bei denen hauptsächlich Palladium-Legierungen eingesetzt werden, können Reinheiten bis zu 99,9995 % erreicht werden /15/, /24/. Der Gastransportmechanismus, der sich aus verschiedenen Teilschritten zusammensetzt, ist der entscheidende Vorgang, der die Selektivität der Gaspermeation bestimmt. Beim Auftreffen der Wasserstoffmoleküle auf die Metallmembran werden diese in Wasserstoffatome aufgespalten und diffundieren als Atome durch die Membran. Anschließend finden sie sich wieder zu Molekülen zusammen. Zur exakten Bestimmung der Permeationsparameter sind gezielte Untersuchungen notwendig, da gerade in der Legierungszusammensetzung

und dem Membranaufbau die herstellereinspezifischen Unterschiede liegen. Da die Permeation in den überwiegenden Anwendungsfällen durch die Diffusion des Wasserstoffs innerhalb des Metallgitters bestimmt wird, ist die Membrandicke als effektive Diffusionslänge eine wichtige Einflussgröße bei der Gestaltung und Auslegung einer Metallmembran. Der Wasserstoffpermeationsstrom durch eine Metallmembran ist umgekehrt proportional zur Membrandicke. Extrem kleine Membrandicken bieten zwar den Vorteil einer hohen Diffusionsgeschwindigkeit, sind aber bei der eigentlichen Anwendung aus Stabilitätsgründen nur geringfügig mechanisch belastbar.

Da durch dieses Verfahren der Wasserstoff aus einem Mischgas mit hohem  $\text{CO}_2$ -Gehalt herausgefiltert werden soll, muss auch der Einfluss der  $\text{CO}_2$ -Konzentration untersucht werden. Es zeigt sich deutlich ein mit dem Kohlenstoffdioxidanteil zunehmender Minderungseinfluss des  $\text{CO}_2$  auf die Wasserstoffpermeation. Zum einen wird der Stofftransport der Wasserstoffmoleküle zur Membranfläche durch das  $\text{CO}_2$  gestört, zum anderen findet eine geringfügige Umsetzung des Kohlenstoffdioxids zu CO über die Rückreaktion der Wassergasreaktion statt. Das entstandene Kohlenstoffmonoxid adsorbiert auf freien Oberflächenplätzen der Metallmembran und behindert so zusätzlich die Wasserstoffpermeation. Durch experimentelle Untersuchungen werden Korrekturfaktoren ermittelt, um die sich die Permeationsrate des reinen Wasserstoffs von der Wasserstoffpermeation in Gasgemischen unterscheidet /61, 62/.

Die **Druckwechseladsorption** (DWA) oder PSA (Pressure Swing Adsorption) ist ein Verfahren, bei dem die Entfernung der unerwünschten Verunreinigungen aus dem Produktgas durch Adsorption unter erhöhtem Druck erfolgt. Der Adsorptionsdruck liegt gewöhnlich bei 10 bis 40 bar. Da die Adsorberbetten nach einiger Zeit mit den Verunreinigungen beladen sind, müssen sie regeneriert, d. h., die angelagerten Gasbestandteile müssen desorbiert werden. Die Desorption erfolgt durch eine Druckabsenkung auf 1 bis 1,3 bar. PSA-Anlagen werden in unterschiedlichen Konfigurationen und Einsatzgebieten verwendet. Man findet sie in der Petrochemie und auch in der Gasproduktion. Typische Anwendungen sind die Lufttrennung (Zerlegung der Luft in die Bestandteile Sauerstoff und Stickstoff) und die Wasserstoffproduktion. Die Anzahl der verwendeten Adsorberbetten variiert zwischen zwei und mehr als vier Betten. Ist eine kontinuierliche Reinigung eines Gases erforderlich, so werden mehr als zwei Betten verwendet, in der Wasserstoffreinigung typischerweise vier. Die große Anzahl an Betten ermöglicht durch mehrere Druckausgleichsstufen eine Einsparung an Energie und erhöht die Produktmenge /60/.

Um die Adsorbentien (z. B. Aktivkohle und zeolithische Molekularsiebe), die sich in den Reaktoren befinden, zu reinigen, reicht eine Druckabsenkung im Allgemeinen nicht aus.

Daher wird ein Teil des Produktgases zum Spülen der Adsorberbetten verwendet. Die Druckausgleichsstufen ermöglichen den Druckaufbau in den unterschiedlichen Betten und verringern daher den Energieeintrag für den Druckaufbau.

Je nach Druckniveau und Bettanzahl können Wasserstoffausbeuten von über 90 % erzielt werden /60/. Die entsprechende Restmenge an Produktgas wird dann als Spülgas benötigt und kann im so genannten Off-Gas zusammen mit den anderen brennbaren Bestandteilen z. B. für die Reformerbeheizung verwendet werden, so dass auch dieser Wasserstoff dem Gesamtprozess nicht verloren geht. Dem Vorteil einer PSA, der Erzeugung hochreinen Wasserstoffs, steht der Bedarf an Kompressionsenergie für den erforderlichen Druckaufbau entgegen. Es ist daher meist energetisch sinnvoller, bereits den Wasserstofferzeugungsprozess unter Druck stattfinden zu lassen, dies gilt insbesondere beim Einsatz flüssiger Energieträger, wie z. B. Heizöl oder Methanol, da diese mit einer Pumpe mit vernachlässigbarem Energieaufwand auf das entsprechende Druckniveau gebracht werden können. Durch den erheblichen apparativen Aufwand kommt dieses Verfahren für kleinere stationäre Anlagen nicht in Frage.

Eine **Gaswäsche** ist prinzipiell ebenfalls zur Reinigung eines Reformatgasstromes von CO geeignet. Sie basiert auf der selektiven Absorption der abzutrennenden Gaskomponenten mit einem flüssigen Lösungsmittel, z. B. Monoethanolamin (MEA-Wasser). Hier wird zunächst Kohlenstoffdioxid mit Hilfe des Wäschers aus dem Reformatgasstrom entfernt und anschließend über eine Methanisierungsstufe das CO und das restliche, nach dem Wäscher noch verbliebene CO<sub>2</sub> in für eine Brennstoffzelle als unschädlich geltendes Methan umgesetzt. Bei den chemischen Lösungsmitteln besteht kein linearer Zusammenhang zwischen Beladung und Partialdruck der jeweiligen Gaskomponente. Bereits bei kleinen Partialdrücken kann eine relativ hohe Flüssigkeitsbeladung erreicht werden, die sich mit steigendem Partialdruck einem Sättigungszustand annähert /60/. Dieses Verfahren kommt für kleinere stationäre Energieerzeugungsanlagen wegen des hohen apparativen Aufwandes ebenfalls nicht in Frage.

Ein weiteres Verfahren zur CO-Feinreinigung ist die **selektive CO-Methanisierung**.



Diese Variante hat den Vorteil, dass keine Luftbeimengung mit eigener Regelstrecke erforderlich ist. Der Nachteil besteht in dem erhöhten Anteil an CH<sub>4</sub> im Reformatgasstrom. Als Katalysatoren eignen sich vor allem Ru, Ni, Co, Fe und Mo. Da störende Nebenreaktionen auftreten können, ist eine möglichst hohe Selektivität des Katalysators erforderlich. Eine

für den Betrieb von PEMFC notwendige CO-Reingaskonzentration von möglichst < 20 ppm kann nur dann erreicht werden, wenn in den vorhergehenden Stufen der CO-Gehalt auf unter 0,5 Vol% reduziert wird /56/.

Bei der **selektiven Oxidation** wird an einem Edelmetallkatalysator das Kohlenstoffmonoxid unter Zugabe von Luftsauerstoff zu Kohlenstoffdioxid oxidiert. Dabei soll nur gerade so viel O<sub>2</sub> zugeführt werden, dass es für die Umsetzung des CO ausreicht. Die zusätzlich zudosierte Sauerstoffmenge oxidiert als unerwünschte Nebenreaktion Wasserstoff zu H<sub>2</sub>O und stellt damit unmittelbar einen Verlust für das Brennstoffzellensystem dar. Daher soll der verwendete Katalysator eine möglichst hohe Selektivität für die Oxidation von CO besitzen. Dieses Verfahren wird zur Zeit von den meisten Automobilherstellern und auch den Entwicklern stationärer Systeme favorisiert /15/. Probleme bereiten hier jedoch die schwierige Reaktionsführung wegen der engen Temperaturgrenzen des selektiven Bereichs und die relativ großen Reaktionsvolumina. Das Verfahren wird daher bei hohen Anforderungen an die Dynamik zumeist gestuft ausgeführt.

Die stark exotherme Reaktion verläuft nach der stöchiometrischen Beziehung:



Für das Oxidationsmittel Luft mit einer Zusammensetzung von 79 % N<sub>2</sub> und 21 % O<sub>2</sub> ist der Stickstoffanteil als Inertgas bei der Produktgaszusammensetzung zu berücksichtigen. Die Menge des tatsächlich zugeführten Sauerstoffs und damit auch der zugeführten Luft kann über das Verhältnis L der Stoffmengenanteile von Sauerstoff bzw. Kohlenstoffmonoxid ausgedrückt werden:

$$L = \frac{2 \cdot n_{\text{O}_2}}{n_{\text{CO}}} \quad \text{Gl. 2-14}$$

Eine weitere unerwünschte Nebenreaktion ist die rückwärts ablaufende, hier also mit CO-Bildung verbundene Shift-Reaktion:



Diese CO-Bildungs-Reaktion macht sich besonders bei einer Überdimensionierung des Oxidationsreaktors bemerkbar /56/. Während bei einem ideal dimensionierten Reaktor zusätzlich zu dem im Reformat vorhandenen CO auch das gegebenenfalls durch die Shift-Nebenreaktion gebildete Kohlenstoffmonoxid direkt zu CO<sub>2</sub> oxidiert wird, ist bei einer zu groß

ausgelegten Katalysatorschüttung der Sauerstoff schon vor dem Ende der Reaktionszone aufgebraucht, so dass in diesem Bereich weiterhin eine CO-Bildung stattfindet. Auch die Methanisierung aus CO und CO<sub>2</sub> mit Wasserstoff kann bei der selektiven CO-Oxidation als unerwünschte Nebenreaktion auftreten und dabei zu einer Wasserstoffanreicherung im Produktgas führen. Auf Grund der komplexen Reaktionsabläufe und der Vielfältigkeit des möglichen Reaktionsgeschehens wird deutlich, dass für eine effektive CO-Reduzierung im Reformatgas ein Katalysator erforderlich ist, der in großem Maße die Oxidationsreaktion von Kohlenstoffmonoxid unterstützt und die beschriebenen Nebenreaktionen hemmt /56/.

## 2.5 Ansätze zur Nutzung regenerativer Energien

Aus heutiger Sicht bieten Brennstoffzellensysteme nur dann klimapolitische Vorteile, wenn die Brennstoffe aus regenerativen Quellen – und nicht über z. B. die Erdgasreformierung – bereitgestellt werden. Das würde jedoch beim heutigen Stand der regenerativen Energiegewinnung Kosten verursachen, die sich selbst bei staatlicher Förderung nicht am Markt durchsetzen ließen /22/.

Erster Schritt in der Entwicklung regenerativer Wasserstofferzeugung könnte die Nutzung der großen Mengen an Koppelprodukt-Wasserstoff aus der chemischen Industrie sein, der allerdings nicht als regenerativ erzeugt betrachtet werden kann. Abschätzungen für Deutschland zeigen, dass der Wasserstoff, der heute thermisch in stationären Anlagen verwertet wird, für den Betrieb von 10.000 bis 15.000 Bussen verfügbar wäre /1/.

Verschiedene Wasserstofftechnologien sind teilweise seit Jahrzehnten im Einsatz und erprobt. Zum einen existiert ein Wasserstoffbedarf in der chemischen und petrochemischen Industrie zur Synthese von Produktstoffen (z. B. Erzeugung von Ammoniak, Ethylen und Methanol), zum andern fällt in diesen Bereichen Wasserstoff teilweise zwangsläufig als Koppelprodukt an (z. B. bei der Chloralkalielektrolyse zur Chlorerzeugung). Als zweiter wichtiger Wasserstoffproduzent und -verbraucher gilt die Aufbereitung von Brennstoffen in Raffinerien (z. B. Wasserstofferzeugung beim Thermocracken oder Wasserstoffverbrauch zur Hydrierung von Kraftstoffen oder zur Entschwefelung).

Vor diesem Hintergrund etablierten sich einige großtechnische Verfahren zur Wasserstofferzeugung aus fossilen Energieträgern oder aus Wasser. Dies sind die Dampfreformierung von Wasserstoff aus Erdgas, die partielle Oxidation von Wasserstoff aus Schweröl oder Kohle, die Chloralkalielektrolyse und die Niederdruckwasserelektrolyse.

Daneben wurden in diesem Zusammenhang einige Wasserstofftransport-, Speicher- und Verteilsysteme aufgebaut, wie z. B. Druckgaspipelines (Hüls, BRD: seit 1938, 2,5 MPa, 215 km Länge, 168-273 mm Durchmesser; Air Liquide, Frankreich + Belgien: seit 1966, 6,5-10 MPa, 290 km Länge, verschiedene Durchmesser), containerisierter Flüssigwasserstofftransport in ISO 40-Fuß-Standardmaßen (seit ca. 30 Jahren, 41-45 m<sup>3</sup> geometr. Volumen), stationäre Speicherung von flüssigem Wasserstoff in großen Kugeltanks (NASA: 3.000 m<sup>3</sup>), Tiefspeicherung in Kavernen (ICI, England), Verflüssigungsanlagen von 4,4 t/d (D), 5,5 t/d (NL), 10 t/d (F) und 10 t/d (CDN) /1/.

Neben den weiteren Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten in den bekannten Bereichen der Wasserstoff-Technologie gibt es einige weitgehend unbekannte, aber nicht weniger interessante und viel versprechende Forschungsgebiete. Die biologische Wasserstoff-Produktion mit Hilfe von Bakterien bzw. Algen-Bakterien-Verbünden wird in Deutschland, Japan und den USA verfolgt. Das prinzipielle Funktionieren dieser Wasserstoff-Produktionsmethode ist nachgewiesen. Derzeit werden verbesserte Bakterienstämme gesucht, die Abhängigkeiten von verschiedenen Prozessparametern untersucht und erste Probeanwendungen vorbereitet. In einem vergleichbaren Stadium steckt die photoelektrochemische Wasserstoff-Produktion, bei der Licht zur elektrochemischen Wasserspaltung mit Hilfe von Halbleitermaterialien genutzt wird /1/. In der Kategorie Forschungsaktivitäten sollte schließlich noch die direkte Wasserspaltung bei hohen Temperaturen in konzentrierenden Solaröfen erwähnt werden.

Die Zahl der Pilot- und Demonstrationsvorhaben auf dem Gebiet der regenerativen Wasserstoff-Produktion ist recht groß. Es sind alle wichtigen regenerativen Primärenergiequellen vertreten: Sonne (speziell Photovoltaik), Wind, Wasserkraft und Biomasse. Die ersten drei Produktionspfade sind allgemein recht gut bekannt: es wird regenerativ Strom erzeugt, der dann in Elektrolyseuren zum Einsatz kommt. Wasserkraft wird seit vielen Jahrzehnten zur Wasserstoff-Produktion und Weiterverarbeitung zu Ammoniak (NH<sub>3</sub>) als Dünger genutzt, z. B. am Assuan-Staudamm in Ägypten. Die stark gefallenen Erdgaspreise haben diese Wasserkraftanwendung in den letzten 10 bis 15 Jahren zurückgedrängt /1/, werden aber wieder zunehmend interessanter.

### 2.5.1 Biomasse-Vergasung

Für den Einsatz in Brennstoffzellen eignen sich verschiedene **biogene Gase**. Dabei sind zwei grundsätzlich verschiedene Herstellungsrouten interessant: thermochemische Verfahren, die mittels Vergasung zu einem nutzbaren Synthesegas führen, und die Vergärung, die zu einem methanreichen Biogas führt.



Die chemische Zusammensetzung von Biogas variiert in Abhängigkeit von Ausgangsstoffen und Reaktionsbedingungen erheblich. Hauptbestandteile der biogenen Gase aus Gärprozessen sind Methan (50 bis 75 %) sowie Kohlenstoffdioxid (25 bis 50 %), außerdem sind bis zu 1 % Wasserstoff und Schwefelwasserstoff enthalten. Ein Biogas aus der Vergasung von z. B. Holz besteht in Abhängigkeit von den technischen Bedingungen hauptsächlich aus Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff, Methan und höheren Kohlenwasserstoffe sowie Stickstoff und Kohlenstoffdioxid /60/.

Für den Einsatz von biogenen Gasen in Brennstoffzellen ist eine Gasaufbereitung erforderlich, die auf die deutlichen Schwankungen in der Rohgaszusammensetzung ausgelegt sein muss. Verunreinigungen, insbesondere Schwefelverbindungen wie  $\text{H}_2\text{S}$ , können sowohl die katalytische Reformierung des Hauptbestandteiles Methan zu Wasserstoff als auch die Umsetzung des verunreinigten Wasserstoffs durch Katalysatorvergiftung stark beeinträchtigen. Wasserstoff aus Biomasse wird aus Gründen der Verfügbarkeit langfristig nur sehr eingeschränkt ein Lösungsansatz für den Energie-Massenmarkt sein /23/.

### 2.5.2 Windkraft-, Wasserkraft- oder Solar-Wasserstoff

Technischer Grundgedanke neuer Konzepte zur Nutzung dieser Energiequellen ist die elektrolytische Wasserstofferzeugung aus regenerativ erzeugtem Strom, die Wasserstoffhandhabung vom Elektrolyseurausgang bis zum Verbraucher und die nachfolgende Nutzung des Wasserstoffs in angepassten Wasserstofftechnologien. Neben dem Nutzen für die Umwelt ist es mit diesen Konzepten unter Umständen möglich, an verschiedenen Stellen einen Ausbau des Stromnetzes zu umgehen, obwohl die z. B. in Norddeutschland schon erhebliche Menge an Windstrom dies erfordern würde /1/.

## 2.6 Gebäudeenergieversorgung – Stand der Technik

### 2.6.1 Konventionelle Gebäudeenergieversorgung mit Heizwärme und Warmwasser

Ein wesentlicher Bestandteil einer effizienten Wärmeerzeugung sind öl- oder gasbefeuerte Niedertemperatur- oder **Brennwertkessel** mit witterungsgeführter oder wärmebedarfsgeführter Regelung. Moderne Heizkessel werden mit gleitend abgesenkter Kesselwassertemperatur betrieben, die jeweils dem Wärmebedarf des Gebäudes angepasst wird. Die hohen Nutzungsgrade moderner Niedertemperatur-Heizkessel werden dadurch erreicht, dass die Oberflächenverluste nur 2 bis 3 % betragen. Einen noch günstigeren Nutzungsgradverlauf weisen Brennwertkessel auf, bei denen der Nutzungsgrad gerade bei geringen Auslastungen noch einmal deutlich ansteigt.

Bei der Verbrennung von Erdgas oder Heizöl entsteht Wasser, das bei konventionellen Heizkesseln als Wasserdampf über den Schornstein an die Umgebung abgegeben wird (pro verbranntem  $\text{m}^3$  Erdgas entstehen theoretisch ca. 1,6 kg Wasser, pro Liter Heizöl etwa 0,9 Liter). In Brennwertkesseln wird die latente Wärme des im Abgas enthaltenen Wasserdampfes durch Kondensation innerhalb des Heizkessels zurückgewonnen. Um die verschiedenen Heizsysteme vergleichbar zu machen, wird als Bezugsgröße der untere Heizwert  $H_u$  beibehalten, so dass Brennwertgeräte einen Nutzungsgrad über 100 % erreichen können. Der zusätzliche Brennwertnutzen bei Heizöl ist geringer als der bei der Erdgas-Verbrennung. Während bei Heizöl gegenüber herkömmlicher Niedertemperaturtechnik etwa 5 % zusätzliche Energieausbeute erreicht werden, liegt der Gewinn bei der Erdgas-Verbrennung bei rund 10 %.

Eine teilweise Substitution der erforderlichen Heizenergie kann durch Nutzung der Solarstrahlung über **Solarkollektoren** erfolgen. Ein Solarsystem wird so ausgelegt, dass die Wärmemenge in den Sommermonaten komplett genutzt wird. Damit ergibt sich eine Deckung des jährlichen Energiebedarfs zur Warmwasserbereitung von 50 bis 60 %. Bei einer solaren Deckungsrate von 60 % können in einem 4-Personen-Haushalt jährlich ca. 300  $\text{m}^3$  Erdgas bzw. 300 Liter Heizöl eingespart werden. Dies führt zu einer Reduzierung der  $\text{CO}_2$ -Emission aus der Verbrennung von etwa 600 kg Erdgas bzw. 780 kg Heizöl pro Jahr. Auch die übrigen umweltschädlichen Emissionen wie  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$  werden entsprechend der solaren Deckungsrate gesenkt /45/.

**Wärmepumpen** nutzen die im Erdreich, im Grundwasser oder in der Luft gespeicherte Sonnenwärme mit Hilfe von Zusatzenergie. Moderne Wärmepumpen sind so effizient, dass sie ganzjährig als Wärmelieferant sowohl für Heizzwecke als auch zur Brauchwassererwärmung eingesetzt werden können. Für den Betrieb des Verdichters in Wärmepumpen wird in der Regel Strom aus dem öffentlichen Netz genutzt. Sie beziehen etwa drei Viertel der zum Heizen erforderlichen Energie aus der Umwelt, das restliche Viertel entsteht durch die Nutzung der Abwärme des Verdichters. Aus dem Verhältnis von abgegebener Heizwärme (einschließlich der aus der Stromzufuhr entstandenen Wärme des Verdichters) zur eingesetzten Energie (Strombezug) ergibt sich die Leistungszahl, die die Effektivität der Wärmepumpe beschreibt. Gute Wärmepumpen haben Leistungszahlen zwischen vier und fünf /76/.

### 2.6.2 Gebäudeenergieversorgung mit Strom

Für die Stromversorgung gelten grundsätzlich andere Voraussetzungen als für die Versorgung mit Wärme, da ein flächendeckendes Verteilungsnetz existiert. Hier geht die Diskussion eher darum, den vorherrschenden Kraftwerksmix durch regenerative Energien zu ersetzen. Hauptquellen hierfür sind Windkraft, Wasserkraft und Solarstrom. Es existieren eine Fülle von Studien über eine zukünftige Stromversorgung, die je nach Ambitionen der Verfasser die eine oder andere Art regenerativer Energie favorisieren.

Für die dezentrale Stromversorgung kommt nur die **Solarstromerzeugung** in Frage. Die als Licht auf die Erde auftreffende Menge an Sonnenenergie ist 10.000 mal höher als der Primärenergieverbrauch (Stand 1998, 402 EJ) der Menschheit. Der Energieeintrag durch die Sonne beträgt pro Jahr etwa  $1,1 \cdot 10^{18}$  kWh. Diese Strahlungsenergie kann photovoltaisch direkt in Elektrizität umgewandelt und über Wechselrichter ins Netz eingespeist werden /34/. Für eine alleinige Energieversorgung mittels Photovoltaik in Inselsystemen muss die Energie gespeichert werden, um kontinuierlich Energie verfügbar zu haben. Bisher kann das nur mittels Akkumulatoren realisiert werden, zukünftig ist auch eine Energiespeicherung in Form von Wasserstoff denkbar, aus dem dann mittels Brennstoffzellen wieder Strom erzeugt werden kann.

Die photovoltaische Energiewandlung ist wegen der Herstellungskosten der Solarmodule im Vergleich zu herkömmlichen Kraftwerken deutlich teurer. Das stark schwankende Strahlungsangebot erschwert den Einsatz der Photovoltaik. Die Strahlungsenergie schwankt vorhersehbar tages- und jahreszeitlich bedingt und ist täglich abhängig von der Wetterlage. Beispielsweise kann eine fest installierte Solaranlage in Deutschland im Juli einen gegenüber dem Dezember bis zu fünfmal höheren Ertrag bringen /34/. Sinnvoll einsetzbar ist die photovoltaische Energiewandlung als ein Baustein in einem Energiemix verschiedener Energiewandlungsprozesse. Auch auf längere Sicht werden hierbei konventionelle Elektrizitätswerke nicht völlig zu ersetzen sein. Allerdings haben das Stromeinspeisegesetz und insbesondere das Erneuerbare-Energien-Gesetz zu einem Boom bei der Errichtung von Photovoltaikanlagen in Deutschland geführt. So wird geschätzt, dass in Deutschland bis Ende 2005 insgesamt 1.364 MW installierter elektrischer Leistung mit Photovoltaikanlagen erreicht wurden. Das entspricht einem großen konventionellen Kraftwerk und bedeutet eine Verhundertfachung in den letzten 10 Jahren /34/. Auf Grund der hohen Kosten bleibt eine Verbreitung der Solarstromtechnik weiterhin vom Fördervermögen der Politik abhängig.

### 3 Aufgabenstellung

Bei der Auslegung von integrierten Erdgas-Dampfreformern für PEM-Brennstoffzellenanlagen sind eine Reihe von Prozessbedingungen und Einflussfaktoren zu beachten, die sich unterschiedlich auf die Funktionsweise und die Effizienz eines solchen Systems auswirken. Eine allgemeingültige Beschreibung von Auslegungsgrundlagen wurde bei der Literaturlauswertung nicht gefunden. In der vorliegenden Arbeit sollen diese Auslegungsprinzipien entwickelt und in vereinfachten Formeln dargestellt werden.

Zum Verständnis der Zusammenhänge werden zunächst die äußeren Anforderungen an stationäre Brennstoffzellensysteme definiert (Kapitel 4) und die inneren Anforderungen an Auslegung, Materialauswahl und konstruktive Gestaltung von Anlagenkomponenten spezifiziert (Kapitel 5). Anschließend wird der den weiteren Betrachtungen zugrunde gelegte Aufbau eines Gesamtsystems aus Erdgasdampfreformer, Brennstoffzellen-Stack und erforderlicher Peripherie erläutert (Kapitel 6).

Zur Herleitung der Auslegungsprinzipien wird zunächst die Methodik der Auslegung eines integrierten Erdgasdampfreformers für PEM-Brennstoffzellen in Kapitel 7 erläutert. Darauf aufbauend erfolgt dann eine Analyse der verschiedenen Einflussfaktoren auf die Effizienz und Funktionalität des Gesamtsystems (Kapitel 8). Dabei müssen die einzelnen Prozessstufen – Erdgasdampfreformierung einschließlich CO-Konvertierung und Selektive Oxidation, Brennstoffzellenreaktion, Erdgas- und Restgasverbrennung – gesondert untersucht und schließlich im Zusammenhang betrachtet werden, um eine Wichtung der variablen Prozessparameter vornehmen zu können. Mit Hilfe dieser Einflussanalyse werden Rückschlüsse auf sinnvolle Betriebsparameter gezogen. Damit sind die erforderlichen Auslegungsprinzipien hergeleitet. Sie werden in Kapitel 9 zusammengefasst.

Als weiteres Ergebnis dieser Arbeitsschritte werden für einen definierten Parameter-Bereich die zur Auslegung einzelner Komponenten notwendigen Werte wie Stoffmengenströme, Temperaturniveau, Wärmekapazität und –leitfähigkeit, Viskosität und Dichte der Prozessgase für die einzelnen Prozessstufen ermittelt und ihre Abhängigkeit von den Prozessparametern in vereinfachten Formeln im Anhang dargestellt. Mit diesen vereinfachten Formeln werden Grundlagen geschaffen, um einzelne Komponenten losgelöst vom Gesamtsystem betrachten, auslegen und optimieren zu können.

## 4 Äußere Anforderungen an BZ-Anlagen

Es ist kein Zufall, wie eine neue Technik implementiert wird. Neben messbaren Faktoren, wie Wirkungsgrad und die Einhaltung von Emissionsgrenzen, ist eine Reihe „weicher Faktoren“, wie der Wohnkomfort oder der Informationsstand des Käufers von Bedeutung. Prinzipiell werden dabei an ein Brennstoffzellen-System dieselben Kriterien angelegt, wie an bisher installierte Heizungssysteme. Im Vordergrund stehen die komplette und zuverlässige Abdeckung des individuell verursachten Lastprofils, eine vergleichbare Handhabbarkeit sowie möglichst geringe Anschaffungs- und Betriebskosten für die Anlage /10/. Die Auslegung der Anlagen wird wesentlich durch das für den jeweiligen Anwendungsfall geforderte Lastprofil für Strom und Wärme bestimmt.

Bei der Vielzahl von Anforderungen, die an eine neue Energieversorgungstechnik gestellt werden, können verschiedene Sichtweisen unterschieden werden:

Tabelle 4-1: Anforderungen an neue Energieversorgungstechniken /10/

	Anwender (z. B. Hauseigentümer)	Hersteller	Installateur	Dienstleister (z. B. EVU)
technische Kriterien	Bedienbarkeit, Service durch Anbieter	Eignung für Serienproduktion	Änderung der Qualifikations-Anforderungen	flexibel einsetzbar (modulierbar)
ökonomische Kriterien	Investition im Vergleich zu herkömmlicher Technik	preiswerte Materialien	evtl. Mehraufwand für Aus- und Weiterbildung	betriebswirtschaftliches Optimum der Anlagenauslegung, Serviceangebot zur Kundenbindung
ökologische Kriterien	„Öko-Image“	minimale Emissionen bei der Herstellung	Verkaufskriterium	Verkaufskriterium

#### 4.1 Allgemeine Anforderungen an stationäre PEM-Brennstoffzellen-Systeme und Nutzung in der Kraft-Wärme-Kopplung

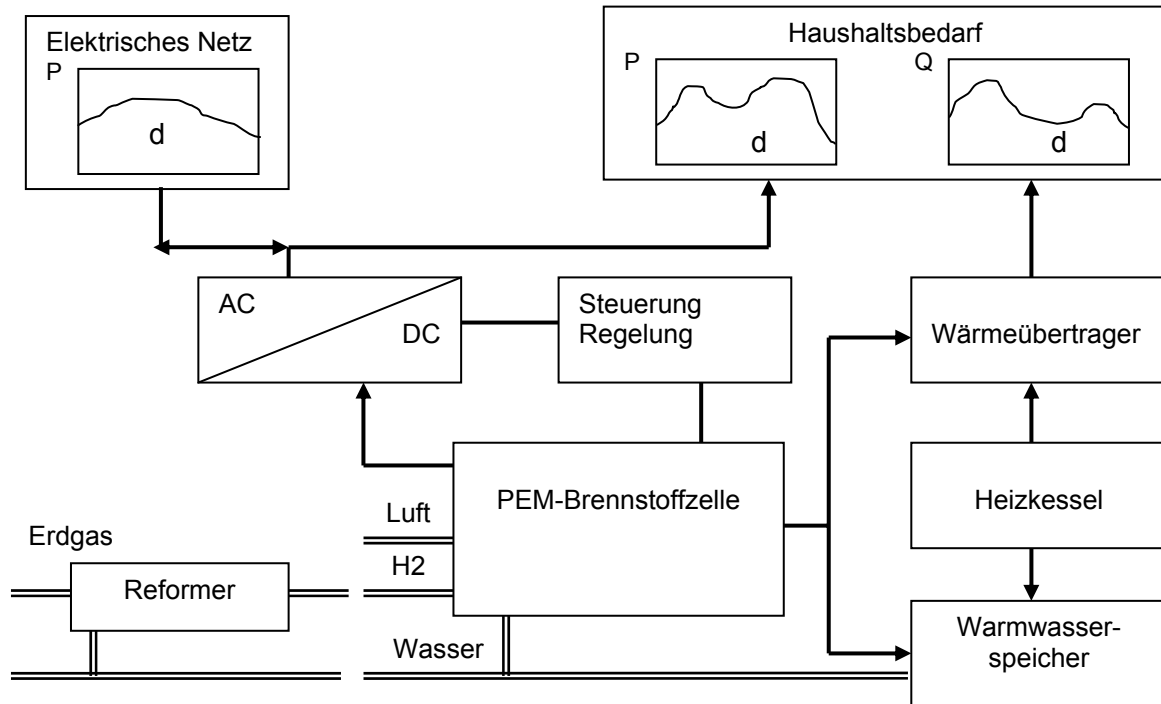


Abb. 4-1: Komponenten einer Hausenergieversorgung mit einem PEMFC-System /8/

Brennstoffzellen können für die Stromerzeugung prinzipiell vom Watt- bis in den MW-Bereich eingesetzt werden. Es werden dabei z. B. folgende Einsatzfelder nach erzeugter elektrischer Leistung unterschieden:

- Mikro-Brennstoffzellen      10 – 500 W
- Mini-Brennstoffzellen      500 W – 30 kW
- Midi-Brennstoffzellen      30 – 250 kW
- Große Brennstoffzellen      > 250 kW (in /7/)

oder

- Hausenergieversorgung      bis 10 kW
- BHKW für die Versorgung von Wohngebieten oder Industrieanlagen 50 – 300 kW
- Kraftwerke im MW-Bereich (in /13/)

Außerdem muss beachtet werden, welche Lastwechselarten erforderlich sind:

- schnelle Lastwechsel      mobile bzw. portable Anwendungen oder Hausenergieversorgung
- langsame Lastwechsel      BHKW oder Grundlastkraftwerke

Für schnelle Lastwechsel sind besonders PEM-Brennstoffzellen geeignet, da sie die mit dem Lastwechsel verbundenen Temperaturschwankungen in der Regel besser kompensieren können als die PAFC, MCFC oder SOFC (siehe Kapitel 2.2), die daher vorwiegend für Anwendungen mit geringen Lastwechseln geeignet sind. Mit vorgeschalteter Wasserstoffherzeugung (Reformierung) wird die Eignung von PEMFC für schnelle Lastwechsel jedoch relativiert.

Man geht davon aus, dass zukünftig der spezifische Wärmebedarf von Gebäuden erheblich sinkt, während der spezifische Strombedarf etwa konstant bleiben wird. Der Einsatz der KWK zur Versorgung von Wohngebäuden erfordert somit in Zukunft Systeme mit hoher Stromkennzahl. Brennstoffzellen-Anlagen auf Wasserstoff-Basis (ohne Gasaufbereitung) erreichen eine **Stromkennzahl** von 0,8 bis 1, während Motor- bzw. Gasturbinenaggregate typischerweise eine Stromkennzahl von 0,3 bis 0,5 aufweisen /13/.

Problematisch sind jedoch die jahreszeitlichen Schwankungen im Wärmebedarf und auch die tageszeitlichen Bedarfsschwankungen im Winter. Der Einsatz der KWK zur dezentralen Gebäudeenergieversorgung verlangt Technologien mit folgenden Eigenschaften /10/:

- kleine Einheiten (elektrische Leistung 1 – 10 kW)
- schnelles Anfahren bei Raumtemperatur
- schneller Lastwechsel
- hohe Stromkennzahl
- akzeptables Temperaturniveau für die Wärmenutzung
- effiziente, thermisch integrierte Brenngasbereitstellung
- minimale Verluste durch Nebenaggregate
- niedrige Kosten

Aus den besonderen Eigenschaften der PEMFC ergibt sich über die Grundeigenschaften aller Brennstoffzellen hinaus das revolutionäre Potenzial der **Systeminnovation** /10/. Zusätzlich zur KWK gibt es zahlreiche stationäre Anwendungen wie z. B.

- hocheffiziente dezentrale KWK für Niedertemperaturwärme mit einer elektrischen Leistung von 1 kW bis zu mehreren MW
- dezentrale Lieferung hochqualitativen Stromes in Netze mit stark verteilten Erzeugungskapazitäten oder für spezielle Anwendungen (Rechenzentren)
- Notstromversorgung
- Versorgung tragbarer Kleingeräte mit Strom (Batterieersatz)
- autarke Versorgung entlegener Gebiete mit Strom und Wärme

Die Modularität und Flexibilität der Brennstoffzellen bei gleichzeitig niedrigen Kosten ermöglicht den Aufbau neuer Energieversorgungsstrukturen. Es wird zwischen Haus- und

Siedlungsenergieversorgung unterschieden. Da die Versorgungsfälle von Haushalten auf den Kleinverbrauch übertragbar sind, hat die Brennstoffzelle das Potenzial, eingefahrene Versorgungsinfrastrukturen aufzubrechen. Das Stromlastprofil eines Versorgungsgebietes und der mittlere Lastgang eines individuellen Haushaltes decken sich im Profil. Sie zeichnen sich durch eine steile Morgenspitze und einen im Winter im Betrag noch höheren Abendsattel aus. Des Weiteren decken sich Strom- und Warmwasserbedarf eines individuellen Haushaltes bezüglich Verlauf und Betrag. Da die Warmwasserbereitung von der eigentlichen Last durch Warmwasserspeicher entkoppelt werden kann, sind zwei im Ansatz grundlegend unterschiedliche Betriebsweisen denkbar: dezentrale Stromsubstitution (der Objektbedarf wird mit hoher Deckungsrate befriedigt) und dezentrale Stromerzeugung (unabhängig vom Bedarf des individuellen Objekts wird Strom gezielt, z. B. als Reserve für den Netzbetreiber oder verkaufbar an der Strombörse, zur Netzeinspeisung erzeugt) /10/.

Die extremen Stromlastspitzen im Einfamilienhaus beeinträchtigen durch niedrige Laufzeiten die **Wirtschaftlichkeit** des Einsatzes von Brennstoffzellen-Anlagen im Inselbetrieb. Durch Bündelung von Lastgängen können diese Spitzen bereits ab etwa zehn Haushalten ausgeglichen werden. Diese „Clusterung“ von Haushalten kann über ein eigenes Stromnetz oder in das öffentliche Netz erfolgen. Hier spielen die künftigen Netzbenutzungsgebühren und die Stellung der KWK in der politischen Debatte (Einspeisevergütung, Quotenregelung) eine entscheidende Rolle /7/.

## 4.2 Eingrenzung der sicherheitstechnischen Anforderungen an stationäre PEM-Brennstoffzellen-Systeme

### 4.2.1 Chemische und physikalische Eigenschaften des Wasserstoffs

Wasserstoff gehört als brennbares, explosionsfähiges Gas in die Gefahrgutklasse 2. In seinem Gefahrenpotenzial kann es in einer Gesamtbetrachtung als vergleichbar mit Erdgas eingestuft werden, auch wenn es im Detail zu Erdgas unterschiedliche sicherheitsrelevante Eigenschaften besitzt.

Im Unterschied zum Wasserstoff entwickelt jeder Kohlenstoff- und schwefelhaltige Energieträger sowohl starke Hitzeabstrahlung (Infrarotschwingungen der CH-Moleküle) als auch Ruß. Neuere sicherheitstechnische Untersuchungen befassen sich mit Gasausbreitungstests bei unfallbedingten Leckagen von Tankanlagen. So wurden z. B. an Flüssigwasserstofftanks umfangreiche Stoßexperimente durchgeführt. Auch in den extremsten Fällen explodierte der austretende Wasserstoff nicht /66/.



Bereits die Energie statischer Aufladungen beim Überspringen von Funken reicht aus, um Erdgas entzünden zu können. Es ist daher unerheblich, dass Wasserstoff nur ein Zehntel dieser Energie benötigt, um gezündet zu werden. Da die untere Zünd- (4 Vol%) und Detonationsgrenze (13 Vol%) bei stark unterschiedlichen Gemischen liegen, andererseits die minimale Zündenergie mit 0,02 mJ extrem niedrig liegt, neigt Wasserstoff dazu, vor Erreichen eines detonationsfähigen Gemisches abzubrennen /66/.

Tabelle 4-2: Chemische und physikalische Eigenschaften von Wasserstoff im Vergleich zu Methan und Propan (unter Normbedingungen) /66/

Eigenschaft	Einheit	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
Dichte	g/l	0,0899	0,7175	2,011
Gaskonstante	J/(kg K)	4124	518,8	188,5
Heizwert	kJ/g	119,972	50,02	46,35
Brennwert	kJ/g	141,89	55,53	50,41
unterer Wobbeindex	MJ/m <sup>3</sup>	40,898	48,17	74,744
oberer Wobbeindex	MJ/m <sup>3</sup>	48,34	53,454	81,181
Zündgrenze in Luft (tr)	Vol%	4,1 – 72,5	5,1 – 13,5	2,5 – 9,3
Zündtemperatur	°C	530	645	510
max. Flammgeschwind.	cm/s	346	43	47
Zündenergie	mJ	0,012	0,29	0,26

Tabelle 4-3: Energiedichten von Wasserstoff im Vergleich zu anderen Energieträgern (ohne Berücksichtigung der Masse der Speicherumhüllung)

Energieträger	Speicherform	Massebezogene Energiedichte (kJ/g)	Volumenbezogene Energiedichte (kJ/l)
Wasserstoff	gasförmig (20 MPa)	119,9	1,9
	flüssig (-253 °C)	119,9	8,5
	Metallhydrid	2,1	11,4
Erdgas	gasförmig (20 MPa)	50,0	9,3
	flüssig (-162 °C)	50,0	20,9
Propan	flüssig	46,4	27,0
Methanol	flüssig	20,2	15,9
Benzin	flüssig	45,7	31,5
Diesel	flüssig	41,8	34,9
Strom	Pb-Akkumulator (chemisch)	0,11	0,32

Gemäß Nomenklatur (z. B. /27/) werden Wasserstoff und Methan in die Explosionsgruppe IIC und die Temperaturklasse T1 (max. 450 °C) eingestuft. Für dezentrale Energieerzeugungsanlagen muss sichergestellt sein, dass die Wahrscheinlichkeit des Auftretens explosionsfähiger Atmosphäre sowohl außerhalb als auch innerhalb der Anlage den Anforderungen der Zone 2 entspricht (Bereich, in dem nicht damit zu rechnen ist, dass bei Normalbetrieb explosionsfähige Gasatmosphäre auftritt, und wenn, dann nur selten und kurzzeitig). Derzeit unterliegt Wasserstoff nicht dem Mineralölsteuergesetz. Dies gilt unabhängig von seiner Verwendung und der Art seiner Herstellung.

#### 4.2.2 Einstufung von Brennstoffzellenanlagen bezüglich sicherheitstechnischer Anforderungen

Brennstoffzellenanlagen sind mit herkömmlichen Energieerzeugungsanlagen durch die angewandte Wasserstofftechnik nicht ohne Weiteres vergleichbar. Für bestimmte Anlagenteile bzw. die Gesamtanlage können z. B. die Normen für Gasheizgeräte bezüglich Brenner, Abgas und Emissionen, Heizwasserkreis und Wärmeauskopplung zur Anwendung kommen und die Vorschriften für Elektrolyseure bezüglich Dichtheit und Prozessgasweg. Vom DVGW werden Brennstoffzellenanlagen als Gasgeräte eingestuft, so dass die dafür vorhandenen Normen angewendet werden können /6/.

Als einschlägige **Vorschriften** für Bau, Betrieb und Abnahme von Brennstoffzellenanlagen im kleinen Leistungsbereich sind in Deutschland bisher nur die Vorläufige Prüfgrundlage VP 119 „Brennstoffzellen-Gasgeräte bis 70 kW“ des DVGW /42/, die VDI Richtlinie 6012 „Dezentrale Energiesysteme im Gebäude – Brennstoffzellen“ /43/ und das Arbeitsblatt G 640-2 „Aufstellung von Brennstoffzellen-Heizgeräten“ des DVGW /54/ herausgegeben worden. Hierin werden die einzelnen Anlagenbereiche unterteilt in

- Brenngas- und Verbrennungsluftversorgung
- Brenngasaufbereitung
- Brennstoffzellenstapel
- Wärmeauskopplung, Abgas- und Abdampfsystem
- Wechselrichter und Stromauskopplung
- Steuerungssystem
- Kühlsystem

Für einige dieser Anlagenbereiche sind eine Fülle von detaillierten technischen Vorschriften und Normen vorhanden, auf die in VP 119 und VDI 6012 ausführlich hingewiesen wird. Weniger ausführlich werden die Anlagenbereiche Brenngasaufbereitung und Brennstoffzellenstapel behandelt. Hierfür wird eher allgemein formuliert:

„Geeignete Werkstoffe, Komponenten und Überwachungseinrichtungen des Brennstoffzellengasgerätes müssen entsprechend einer Risikoanalyse gewählt werden. Diese Risikoanalyse muss u. a. mögliche Betriebszustände einzelner Komponenten, Störfälle einzelner Komponenten, die Möglichkeit der unkontrollierten Bildung zündfähiger Gemische, die unkontrollierte Zündung zündfähiger Gemische und den unkontrollierten Austritt zündfähiger Gemische oder Prozessgase berücksichtigen. Es muss gewährleistet sein, dass kein Brenn-, Prozess- oder Abgas in den Aufstellraum gelangen kann.“ (VP 119 /42/)

Als interne Überwachungseinrichtungen werden gefordert:

- Feuerungsautomat am Brenner
- Reaktionsüberwachung – kann als redundante thermische Überwachung ausgeführt sein
- Sicherheitstemperaturbegrenzer im Heizwasserkreis
- Überwachung der Verbrennungsluftversorgung
- Stromüberwachung – bei Leistungsabwurf muss die Anlage in einen sicheren Zustand fahren
- Abgasweg – Sicherheitstemperaturbegrenzer, wenn Abgas führende Teile aus Kunststoff verwendet werden
- Heizkreis – Festlegungen nach DIN EN 483

Für den Gasweg muss sichergestellt sein, dass „Prozessgas nicht in die Brenngaswege zurückströmen kann, im Prozessgas keine unzulässigen Überdrücke auftreten, in das Prozessgas kein unzulässiger Lufteintritt erfolgen kann, Prozessgas nicht innerhalb der Einheit oder in die Atmosphäre unzulässig abströmen kann oder andere gefährliche Zustände auftreten können“. (VP119 /42/)

Im VDI-Entwurf 6012 /43/ wird vorgeschlagen, dass zur Vermeidung von Undichtheiten innerhalb der Brennstoffzelle, die zur Knallgasbildung und Zündung führen könnten, „bei jedem Start und zusätzlich in regelmäßigen Abständen (einmal täglich) die Leerlaufspannung bei geschlossener Gaszufuhr zu prüfen ist.“ Das würde jedoch eine Unterbrechung des Anlagenbetriebes bedeuten. Eine sinnvolle Prüfung und deren regeltechnische Ausführung sollte je nach Einsatzfall diskutiert werden.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass „die Installation und der Betrieb derartiger Wasserstoffsysteme nur wenige zusätzliche Maßnahmen zu den in der Erdgastechnik bisher angewandten erfordert. Da der Wasserstoff leichter als Luft ist, ist ähnlich wie in Batterieräumen ein ausreichender Luftwechsel vorzusehen. Als ausreichend kann angesehen werden, wenn die untere Zündgrenze von  $H_2$  (4 Vol% in Luft) nicht überschritten wird.“ In die Überlegungen sind auch angrenzende Räume, die mit dem Aufstellraum der Anlage in Verbindung stehen, einzubeziehen.

Eine Zwangsbelüftung ist notwendig, wenn gilt:  $\frac{V_{\text{Raum}}}{V_{\text{H}_2}} < \frac{96\%}{4\%} = 24$  Gl. 4-1

$V_{\text{Raum}}$  Raumvolumen in  $\text{m}^3$

$V_{\text{H}_2}$  Wasserstoffinventar in Speichern, Leitungen etc., welches im Störfall innerhalb einer Stunde in den Raum entweichen kann in  $\text{m}^3/\text{h}$

Die zur Zwangsbelüftung erforderliche Luftmenge bestimmt sich dann aus:

$V_{\text{Luft}} = V_{\text{H}_2} \cdot 24 \cdot \text{Sicherheitsfaktor}$  Gl. 4-2

Überlegungen zur Belüftung von raumluftunabhängigen Geräten siehe Kapitel 5.1.

Durch das Fehlen einschlägiger Vorschriften und Langzeiterfahrungen insbesondere für Brenngasaufbereitung und Brennstoffzellen-Stapel sollten während des gesamten Entwicklungsprozesses von Komplettanlagen (Konzeption, Konstruktion, Produktion, Test, Betrieb) Risikoanalysen durchgeführt werden. Übliche Analysetechniken sind z. B.:

- HAZOP (Hazard and Operability Study) oder PAAG (Prognose - Auffinden von Ursachen - Abschätzen von Auswirkungen - Gegenmaßnahmen ableiten) für die Sicherheitstechnik /77/
- FMEA (Fehlermöglichkeits- und Einfluss-Analyse bzw. Failure Modes and Effects Analysis) für Systeme, Konstruktionen und Prozesse /74/

Für die FMEA z. B. werden alle denkbaren Fehler bei Auslegung, Fertigung, Materialauswahl, Software usw. von einem Entwicklungsteam analysiert und bewertet. Aus dieser Analyse werden Risikoprioritätszahlen (RPZ) ermittelt, die auf die Notwendigkeit von Optimierungen hinweisen.

<b>Fehler-Möglichkeits- und Einfluss-Analyse</b>									FMEA-Nr.:
<input type="checkbox"/> System-FMEA Produkt <input type="checkbox"/> System-FMEA Prozess									
Typ/Modell/Fertigung/Charge:				Sach-Nr.:		Verantw.:		Abt.:	
				Änderungsstand:		Firma:		Datum:	
System-Nr./Systemelement:				Sach-Nr.:		Verantw.:		Abt.:	
Funktion/Aufgabe:				Änderungsstand:		Firma:		Datum:	
Mögliche Fehlerfolgen	B	Möglicher Fehler	Mögliche Fehlerursachen	Vermeidungsmaßnahmen	A	Entdeckungsmaßnahmen	E	RPZ	V/T
B: Bewertungszahl für die Bedeutung					Risikoprioritätszahl $RPZ = B \cdot A \cdot E$				
A: Bewertungszahl für die Auftretenswahrscheinlichkeit					T: Termin für die Erledigung				
E: Bewertungszahl für die Entdeckungswahrscheinlichkeit					V: Verantwortlichkeit				

Abb. 4-2: Formularentwurf für eine FMEA-Studie /74/

Tabelle 4-4: Bewertungszahlen für die FMEA-Studie /74/

Bewer- tung	Bedeutung (B)	Aufretenswahrscheinlichkeit (A)			Entdeckungswahrscheinlichkeit (E)		Bewer- tung
		Beschreibung	p(A)	C <sub>pk</sub>	Beschreibung	p(E)	
10	Gefährdung, Verstoß gegen Gesetze	Fehler nahezu sicher; zahlreiche Fehler mit gleichen oder ähnlichen Konstruktionen bekannt	>0,316	<0,33	Keine Entdeckungsmaßnahmen bekannt oder geplant	< 90 %	10
9	Gefährdung, Verstoß gegen Gesetze möglich	Sehr große Zahl von Fehlern wahrscheinlich	0,316	≥0,33	Entdeckung möglich aber unsicher	90 %	9
8	Totaler Funktionsausfall, Kunde sehr verärgert	Große Zahl von Fehlern wahrscheinlich	0,134	≥0,51	Sehr geringe Wahrscheinlichkeit		8
7	Funktionen stark eingeschränkt, Kunde verärgert	Mäßig große Zahl von Fehlern wahrscheinlich	0,046	≥0,67	Geringe Wahrscheinlichkeit einer Entdeckung	98 %	7
6	Ausfall einzelner Hauptfunktionen, Kunde, ziemlich verärgert	Mittlere Zahl von Fehlern wahrscheinlich	0,012	≥0,83	Nahezu mittlere Wahrscheinlichkeit der Entdeckung		6
5	Mäßige Einschränkung des Gebrauchsnutzens, Kunde etwas verärgert	Gelegentliche Fehler wahrscheinlich	0,003	≥1,00	Mittlere Wahrscheinlichkeit der Entdeckung		5
4	Gebrauchsnutzen wenig eingeschränkt, Kunde verdrossen	Wenige Fehler wahrscheinlich	0,0005	≥1,17	Mäßig hohe Wahrscheinlichkeit der Entdeckung	99,7 %	4
3	Gebrauchsnutzen geringfügig eingeschränkt, Kunde leicht verdrossen	Sehr wenige Fehler wahrscheinlich	$6,3 \cdot 10^{-5}$	≥1,33	Hohe Wahrscheinlichkeit der Entdeckung		3
2	Auswirkung sehr gering, Kunde kaum berührt	Fehler selten	$6,8 \cdot 10^{-6}$	≥1,50	Sehr hohe Wahrscheinlichkeit der Entdeckung	99,9 %	2
1	Kunde bemerkt Auswirkungen nicht	Fehler unwahrscheinlich, ähnliche Konstruktionen bisher ohne Fehler.	$<5,8 \cdot 10^{-7}$	≥1,67	Nahezu sichere Entdeckung	99,99 %	1

### 4.3 Emissionssenkung

Ein Drittel der in der Bundesrepublik Deutschland jährlich produzierten CO<sub>2</sub>-Emissionen wird durch die Bereitstellung von Wärme zur Beheizung von Gebäuden erzeugt. Die Emissionsminderung im Bereich der Gebäudeenergieversorgung gehört daher zu den Zielvorgaben der Enquete-Kommission des deutschen Bundestages „Schutz der Erdatmosphäre“ sowie der nationalen Selbstverpflichtung einer 25%igen CO<sub>2</sub>-Reduzierung bis 2005 (gegenüber 1990) /51/.

Insgesamt sind Brennstoffzellensysteme hinsichtlich ihrer Umweltwirkungen in fast allen Bereichen konventionellen Systemen überlegen. Sie können insbesondere einen deutlichen Beitrag zur Minderung von Treibhausgasemissionen liefern. Bei einer Einordnung dieser positiven Beiträge ist aber zu berücksichtigen, dass auch konventionelle Energieumwandlungstechniken unter Emissionsgesichtspunkten noch deutliche Reduktionspotenziale aufweisen. Zwar weisen Brennstoffzellen lokal betrachtet den Vorzug von „Null-Emissionen“ an Schadstoffen auf, vorgelagerte Brennstoffketten wirken sich jedoch auf die Gesamtbilanz aus. Hohe Emissionsanteile einiger Brennstoffketten bleiben bei den Brennstoffzellen als „ökologischer Rucksack“ erhalten, wobei die Emissionen gegenüber Motor-BHKW weiterhin reduziert sind. Minderungspotenziale ergeben sich im Primärenergieverbrauch, bei den Treibhausgasen, der Versauerung sowie bei den Stickoxidemissionen /10/.

Für eine lokale Emissionsbetrachtung werden in /10/ spezifische schadstoff- und treibhausrelevante Emissionen der einzelnen Heizungssysteme bezogen auf den Brennstoff-Input gegenübergestellt. Dabei ist zu erkennen, dass alle betrachteten Schadstoffemissionen bei den Erdgasanlagen geringer ausfallen. (Tabelle 4-5)

Tabelle 4-5: Emissionsfaktoren für BZ-BHKW und konventionelle Heizungsanlagen (Bezug: Brennstoff-Input) /10/

		mit Erdgas-Reformer	mit Heizöl-POX-Reformer	Erdgas-Brennwert-Heizungsanlagen	Heizöl-Niedertemp.-Heizungsanlagen	Fernwärme
CO <sub>2</sub>	g/kWh	199	268	199	268	290
CH <sub>4</sub>	mg/kWh	30	3	18,1	0,9	810
SO <sub>2</sub>	mg/kWh	0	0	1,6	270	50
NO <sub>x</sub>	mg/kWh	4,4	20	10	80	550
CO	mg/kWh	9,6	240	30	6,4	150
CO <sub>2</sub> -Äqu.	g/kWh		268,1	200,5	268,4	324

Unter der Annahme, dass in Deutschland im Jahre 2010 eine 10%ige Implementierung von Brennstoffzellen-Anlagen in Haushalten erfolgt, was etwa 362 Mio. m<sup>2</sup> beheizter Wohnfläche entsprechen würde, und dabei anteilig die Fernwärmeversorgung, die Erdgas-Brennwert- und Heizöl-Niedertemperatur-Heizung ersetzt würden, ergäbe sich eine CO<sub>2</sub>-Einsparung von 2,3 % und eine signifikant veränderte **Energieträgerstruktur** zu den bisherigen Prognosen für 2010:

veränderter Verbrauch in PJ			
Fernwärme	Strom	Öl	Erdgas
-16,2	-46,9	-71,7	+162,8

Eine andere Zusammenstellung ist in /36/ zu finden, wo verschiedene Technikalternativen zur dezentralen Stromerzeugung gegenübergestellt werden. Hier werden die Emissionen auf die erzeugte elektrische Leistung bezogen und Prognosen bzw. Zielwerte für weiterentwickelte Anlagen im Jahre 2010 angegeben.

Tabelle 4-6: Basisdaten von Technikalternativen zur Stromerzeugung (bezogen auf die erzeugte elektrische Leistung) /36/

	Einheit	Gas-BHKW	Biogas-BHKW	Gas-BZ	Gas-Stirlingmotor
<b>technische Daten</b>					
installierte el. Leistung	kW	5	25	4	9
el. Wirkungsgrad	%	24,7	30,0	25,0	24,0
el. Wirkungsgrad (2010)	%	26,0	31,0	35,0	32,0
Gesamtwirkungsgrad	%	90,5	84,0	87,5	94,0
Gesamtwirkungsgrad (2010)	%	92,0	85,0	88,3	94,0
Lebensdauer	a	15	15	15	k.A.
<b>ökonomische Daten</b>					
Investitionskosten	€/kW	1980-4280	6150-10150	30000	2659-2862
Invest.-Kosten (2010)	€/kW	1980-4280	6150-10150	1500-2000	2659-2862
variable Betriebskosten	€/ct/kW	2-3,1	2,74-2,11	0,53-0,80	0,37-1,1
fixe Betriebskosten	€/(kW a)	28,8-63,3	81,5	k. A.	7,4-19,4
Personalkosten	€/(kW a)	63-143,5	200	k. A.	14-42
<b>Emissionen</b>					
CO <sub>2</sub>	g/kWh	802,6	0	794,2	827,3
CH <sub>4</sub>	mg/kWh	68,0	49,4	75,0	16,8
N <sub>2</sub> O	mg/kWh	45,3	20,6		4,6
SO <sub>2</sub>	mg/kWh	6,2	70,4	0	6,4
NOx	mg/kWh	1813,7	2075,8	25,2	84,0

## 4.4 Versorgungssicherheit

Beim Energieverbrauch privater Haushalte spielt der Anteil der zur Wärmeerzeugung aufgewendeten Energie die entscheidende Rolle. Auf Heizung und Warmwasser entfallen zusammen fast 90 % des Energieverbrauchs, dagegen hat der Energieverbrauch für Licht und Hausgeräte eine wesentlich geringere Bedeutung als vielfach angenommen.

Während der letzten Jahre konnten im Wohnungsbau erhebliche Fortschritte zur Reduzierung des Heizwärmebedarfes erreicht werden. So liegt der Jahres-Heizwärmebedarf für ein Einfamilienhaus im Gebäudebestand bei mehr als 200 kWh/(m<sup>2</sup>·a), während vergleichbare Neubauten, die nach der Wärmeschutz-Verordnung von 1995 (WSchV'95) gebaut werden, nur noch ca. 90 kWh/(m<sup>2</sup>·a) benötigen /45/.

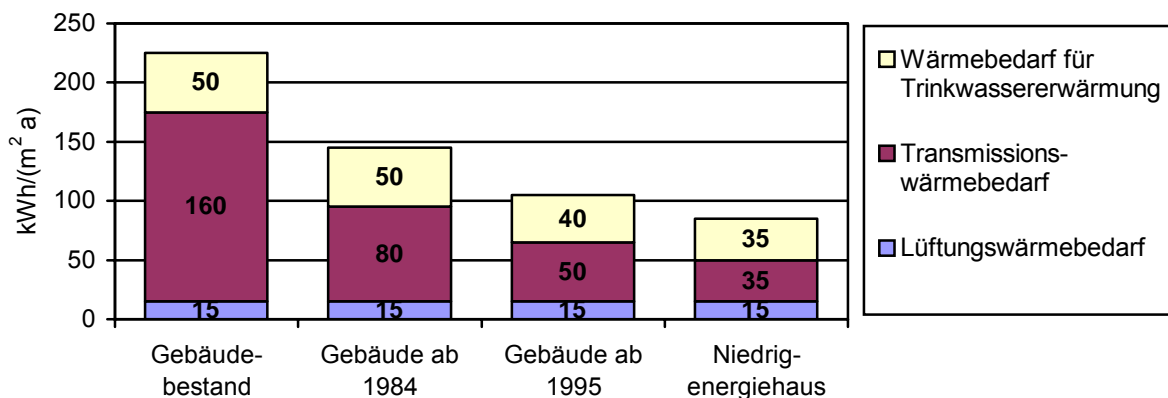


Abb. 4-3: Entwicklung des Heizwärmebedarfs in Abhängigkeit des Baustandards (Einfamilienhaus, 3 – 4 Personen, 150 m<sup>2</sup> Nutzfläche, A/V = 0,84) /45/

Bei der Analyse von Einflussfaktoren für Auslegung und Implementierung von Anlagen spielen auch demographische Entwicklungen eine Rolle. So nimmt z. B. die Anzahl der Haushalte zu und der Stromverbrauch tendenziell ab. Individuelle Gewohnheiten, Bürozeiten oder Produktionszyklen geben eine zeitliche Bedarfsstruktur vor, die sich in Lastkurven widerspiegelt und zu Spitzenlastzeiten entscheidenden Einfluss auf die Anlagenauslegung hat, auch wenn ein Gleichzeitigkeitsfaktor berücksichtigt werden kann /10/.

Der Vorteil beim Einsatz von Brennstoffzellenanlagen in der Hausenergieversorgung liegt in der kombinierten Nutzung von Strom und Wärme. Es muss eine möglichst autarke und zuverlässige Betriebsweise des BZ-Systems erreicht werden, so dass die Versorgung mit Raumwärme und Warmwasser bedarfsgerecht erfolgt und möglichst kein Strom vom



öffentlichen Netz bezogen werden muss. Betreiber der Brennstoffzellen-Anlagen kann entweder der private Nutzer oder ein Energiedienstleister sein.

Es werden verschiedene **Energieversorgungsmodelle** diskutiert. So können BZ-BHKW inklusive der Aufbereitung des Brennstoffes jeweils im Keller von Ein- und Mehrfamilienhäusern installiert werden (Inselbetrieb). Für das Erreichen einer hohen Wirtschaftlichkeit wäre es notwendig, die Anlage auf ein sekundengenaues Nachfahren des Strombedarfsprofils auszulegen, was regelungstechnisch sehr aufwändig ist und Zusatzkosten (Stand-by-Betrieb, eigene Netzüberwachung, komplexere Wechselrichter) verursacht. Abhilfe kann ein lokaler Stromverbund in einer Siedlung schaffen, der die Lastgänge einzelner Haushalte ausgleicht. Es ergäbe sich ein höherer Stromgrundlastbedarf, was sich positiv auf die Wirtschaftlichkeit der Brennstoffzellen-Anlage auswirkt /10/.

In anderen Modellen wird von einer siedlungszentralen Brennstoffaufbereitung ausgegangen, was zusätzlich den Betrieb einer Wasserstofftankstelle ermöglichen könnte. Die Brennstoffzellen-Anlagen stehen weiterhin im Keller von Ein- und Mehrfamilienhäusern und der zentral erzeugte Wasserstoff wird über eine wasserstofftaugliche Rohrleitung bezogen. Vorteile dieses Modells bestehen in der effizienteren Wasserstoffbereitstellung und den niedrigeren Kosten eines großen Reformers im Gegensatz zur Installation vieler kleiner Reformer. Nachteilig ist, dass die anfallende Wärme des zentralen Reformers i. d. R. nicht genutzt werden kann, wenn nicht ein kostenaufwändiges Nahwärmenetz verlegt wird /10/.

Ein weiteres Modell beschreibt die Siedlungsversorgung mit BZ-BHKW. Die einzelnen Gebäude werden über ein Nahwärmenetz versorgt. Aufgrund der geringen Betriebstemperatur der PEMFC und von Übertragungsverlusten in Nahwärmenetzen wird hier die Größe des BZ-BHKW beschränkt auf eine elektrische Leistung von 250 bis 300 kW. Nutzerseitig sollten für die Raumwärme etwa 45 °C ankommen. Alternativ sind hier Mittel- und Hochtemperatur-Brennstoffzellen interessant /10/.

Auch die externe Versorgung einer Siedlung mit Wasserstoff aus industriellen Prozessen oder Großelektrolyseuren wäre denkbar. Das BZ-BHKW bleibt weiterhin im Keller der Häuser und der Spitzenlastausgleich wäre einfacher zu koordinieren. Hierbei wird das Vorhandensein einer Wasserstoff-Infrastruktur vorausgesetzt, was eher als eine längerfristige Perspektive einzuordnen ist /10/.

Als Betriebsweise von BZ-BHKW werden strom- und wärmegeführter Betrieb diskutiert, wobei im Allgemeinen die Wärmeabnahme limitierend ist. In /10/ werden zwei Einsatzfälle unterschieden und daraus sinnvolle Anlagengrößen definiert (Tabelle 4-7):

- Fall 1: besondere Berücksichtigung ökonomischer Aspekte – das BZ-BHKW wird rentabel dimensioniert, eine Einspeisung von Strom in das öffentliche Netz soll vermieden werden (Insellösung).
- Fall 2: Berücksichtigung ökologischer Aspekte – in zunehmendem Maße soll der mit höheren Emissionen verbundene Strom aus dem öffentlichen Netz substituiert werden; bei gleichen ansetzbaren Kosten werden Anlagen mit höherer Stacknennleistung eingesetzt.

Tabelle 4-7: Sinnvolle Anlagengrößen für die Hausenergieversorgung /10/

	Wohneinheiten	gewählte Anlagengröße (elektrische Leistung in kW)	
		Fall 1	Fall 2
EFH / ZFH	1 / 2	0,5	-
MFH (klein)	4	1,25	2
MFH (mittel)	8	2,5	5
MFH (groß)	> 20	6,0	14,5

Die Betriebstemperatur heutiger PEMFC liegt etwa im Bereich von 40 bis 80 °C. Niedrige Temperaturen bis 40 °C besitzen Vorteile hinsichtlich niedrigerer Kosten für das Membranmaterial und nicht erforderlicher Befeuchtung. Allerdings ist mit einer Vorlauftemperatur von 40 °C kein Nahwärmenetz betreibbar, da auf Grund auftretender Wärmeverluste eine möglichst hohe Vorlauftemperatur erwünscht ist. Es werden Brennstoffzellensysteme mit Betriebstemperaturen ab 70 °C favorisiert.

## 4.5 Hohe Verfügbarkeit, Ausfallsicherheit, Lebensdauer

Für stationäre Energieerzeugungsanlagen wird eine Lebensdauer von 40.000 h erwartet, was einem Grundlastbetrieb von 8.000 h/a und einer Betriebszeit von etwa fünf Jahren entspricht. Die Lebenserwartung von PEMFC wird nur marginal von der Anzahl der Betriebszyklen im warmen Zustand jedoch signifikant von der Häufigkeit der Kaltstarts beeinflusst. Häufige Lastzyklen haben eher einen Einfluss auf den Reformier, da sich dort die hohen Temperaturen negativ auf die aktiven Katalysatorschichten auswirken können. Brennstoffzellen scheinen im Teillastbetrieb weniger schnell zu altern als bei Volllast. Konstruktive Modifikationen bei PEMFC für den stationären Einsatz mit vergleichsweise langen Betriebszeiten zielen auf dickere Membranen oder eine Erhöhung der Katalysatorbeschichtungen, was aufgrund begrenzt verfügbarer Aufkommen an Edelmetallen und daraus resultierenden höheren Kosten problematisch ist /10/.

Das Druck- und Temperaturniveau in der Brennstoffzelle hat entscheidenden Einfluss auf deren Lebensdauer. Aktuell verwendete Membranmaterialien erfordern eine kontinuierliche Befeuchtung, um ein Austrocknen der Membran zu verhindern. Hierfür kann das katodenseitig austretende Wasser direkt zur Befeuchtung der eintretenden Luft genutzt werden. Je höher der Dampfdruck ist, desto mehr Wasser wird auskondensiert. Ein Druckbetrieb bietet außerdem Vorteile hinsichtlich Masse und Volumen der BZ-Anlage, verlangt jedoch aufwändigere Sicherheitsmaßnahmen und erhöht den Eigenenergiebedarf /57/.

### 4.6 Wirkungsgrad

Durch die EnEV wird die Umsetzung von Primärenergie in Endenergie (Verluste bei Förderung, Transport, Veredelung) und die Umwandlung der Endenergie in Heizwärme und Strom komplex betrachtet. Während bei der Verbrennung von Heizöl oder Erdgas die Primärenergie zu mehr als 80 % in Heizwärme umgesetzt wird (einschließlich der Transport- und Umwandlungsverluste in Raffinerien), beträgt der Primärenergie-Wirkungsgrad bei Stromheizungen wegen des geringen Kraftwerks-Wirkungsgrades nur 34 %. Ein Argument mehr, sich intensiv mit alternativer Erzeugung von Heizwärme und Strom zu beschäftigen /36/. Im Vergleich zu konventionellen BHKW oder Gasturbinen lässt sich festhalten, dass Brennstoffzellen-Anlagen mit annähernd konstantem Wirkungsgrad bzw. konstanter Stromkennziffer bis zu einer Laststufe von 50 % der Nennleistung betrieben werden können. Dieser Umstand ist das wohl wichtigste Unterscheidungskriterium für die energiewirtschaftliche Bewertung bzw. Einsatzplanung dieser verschiedenen Stromerzeugungstechnologien /36/.

Der **Systemwirkungsgrad** berücksichtigt neben dem Umwandlungswirkungsgrad der Brennstoffzelle auch den Energiebedarf der Komponenten der Brennstoffzellenanlage wie Reformer, Verdichter, Gebläse, Steuerung etc. Der Gesamtwirkungsgrad eines Brennstoffzellensystems wird demnach durch die Vielzahl der eingebauten Komponenten bestimmt. Der Wirkungsgrad des eigentlichen Stacks liegt im Vergleich zur Wärmekraftmaschine deutlich höher. So werden für den Stack im Reformatbetrieb elektrische Wirkungsgrade von 50 bis 60 % erwartet /72/. (Siehe auch Kapitel 8.5).

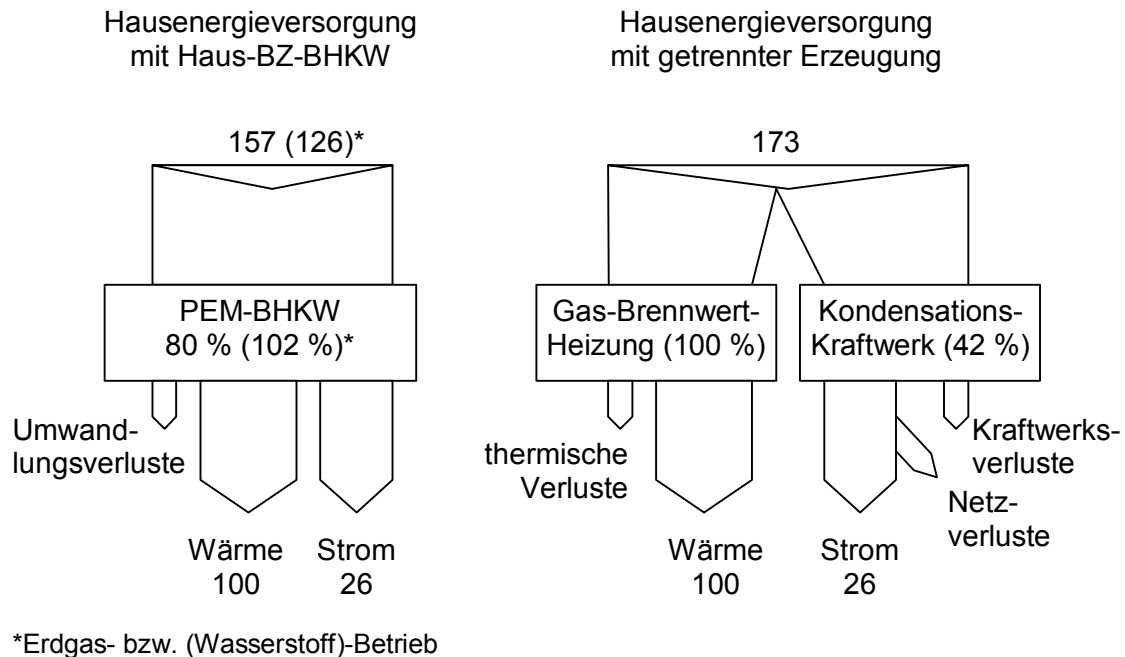


Abb. 4-4: Vereinfachtes Sankey-Diagramm einer erdgasbasierten Hausenergieversorgung aus /13/

Gemäß DVGW-Vorschrift VP 119 /42/ muss der Gesamtwirkungsgrad (Summe aus abgegebener elektrischer Leistung und abgegebener Wärmeleistung bezogen auf die Wärmebelastung  $H_u$ ) einen Mindestwert von 80 % bei Nennwärmebelastung betragen (bei mittleren Rücklauftemperaturen von 40 °C), was jedoch mit den derzeit erprobten Systemen noch nicht erreicht werden konnte.

In den bisher installierten Feldtest- und Vorserienmodellen wurden nach Aussagen einzelner Hersteller die technischen Optimierungspotenziale der peripheren Anlagenkomponenten (z. B. Gebläse, Wärmeübertrager, Wechselrichter) noch nicht vollständig ausgenutzt, weshalb z. B. die nachgewiesenen Wirkungsgrade noch unter den erwarteten Zielwerten liegen. Auch für angekündigte Nachfolgesysteme mit weiterentwickelten Komponenten und höherem Integrationsgrad ist nicht zu erwarten, dass eine deutliche Wirkungsgradsteigerung erreicht werden kann, da das Entwicklungsziel der Energieeffizienz mittlerweile sehr stark durch Kriterien der Kostenreduktion und Systemvereinfachung überlagert wird. Da die BZ-Anlagen mehr im Nennlastbereich gefahren werden können, sollte es möglich sein, die Jahres-Mittelwerte von BZ-Anlagen deutlich näher an die leistungsbezogenen Auslegungsdaten anzugleichen, als es bei konventionellen Anlagen der Fall ist /36/.

Wie bereits erwähnt, hat das Druck- und Temperaturniveau einer BZ-Anlage einen entscheidenden Einfluss auf die Lebensdauer der Komponenten, den Wirkungsgrad und den Eigenenergiebedarf der Subsysteme. Ein Druckbetrieb bietet Vorteile hinsichtlich Gewicht und Volumen der Brennstoffzellen-Anlage, verlangt jedoch einen höheren Energieeintrag und evtl. aufwändigere Sicherheitsmaßnahmen. Für die Hausenergieversorgung kommen eher die drucklos betriebenen Systeme in Frage, die eine geringere Komplexität, eine höhere Lebenserwartung, niedrigere Geräuschemissionen und weniger Wartungsaufwand erwarten lassen /5/.

### 4.7 Kosten

Unter marktwirtschaftlichen Gesichtspunkten ist eine neue Technik nur dann konkurrenzfähig, wenn deren Investitionen und Betriebskosten mit denen bereits installierter Techniken zumindest vergleichbar sind. Bei den Kosten von Heizungssystemen sind kapitalgebundene Kosten (Investition, Kapitaldienst), verbrauchsgebundene Kosten (Brennstoff) und betriebsgebundene Kosten (Wartung, Instandhaltung etc.) zu unterscheiden. Bei konventionellen Heizungssystemen beträgt der Anteil der Brennstoffkosten nur ca. 20 bis 25 % der Gesamtkosten /10/. Die absoluten Investitionen nehmen mit wachsender Zahl der versorgten Wohneinheiten zu, während eine Abnahme der spezifischen Investitionen mit zunehmender Anlagengröße zu verzeichnen ist.

Analysen der ökonomischen Aspekte von Brennstoffzellen-Systemen in der Hausenergieversorgung in /10/ und /15/ zeigen, dass sie von der Schwelle zur Wirtschaftlichkeit noch weit entfernt sind, diese aber im Vergleich zur mobilen Anwendung leichter erreichbar sein dürfte. Dies liegt u. a. daran, dass die spezifischen Investitionen bei konventionellen Anlagen im stationären Bereich im Vergleich zu mobilen Anwendungen deutlich höher sind. Im Vergleich zur konventionellen Technik anlegbare **Investitionen** für eine Brennstoffzellen-Anlage im elektrischen Leistungsbereich von 1 bis 10 kW liegen damit etwa bei 1000 bis 2000 €/kW für ein System aus Brenngasaufbereitung, Zellstapel und Wechselrichter. Für größere z. B. siedlungszentral aufgestellte Anlagen sollten auf Grund von Skalierungseffekten tendenziell etwa 1000 €/kW erreichbar sein. Auf Grund der momentan noch vergleichsweise hohen Anschaffungskosten bieten sich neue Modelle zur Finanzierung von Brennstoffzellen-Systemen an, wie z. B. Leasingmodelle oder die Nutzung von Energiedienstleistungs-Paketen (siehe auch Tabelle 4-6).

Der klassische dezentrale KWK-Markt wird voraussichtlich infolge der Liberalisierung schrumpfen, was u. a. auch die Marktchancen von Brennstoffzellen negativ beeinflusst.

Andererseits wird seitens der EU ein Ausbau des Anteils von KWK-Anlagen angestrebt, was zu einem Aufbau entsprechender Märkte in Europa führen könnte. Sinkende Strompreise und zunehmende Planungsunsicherheit spiegeln sich in angestrebten kurzen Amortisationszeiten neuer Anlagen zur Begrenzung des Investitionsrisikos wider. Dadurch werden Neuanlagen mit geringen Anfangsinvestitionen begünstigt. Effiziente Energieumwandlungskonzepte wie Brennstoffzellen, die vergleichsweise hohe Anfangsinvestitionen erfordern und sich erst langfristig über die Brennstoffeinsparung rentieren, haben deshalb Nachteile /10/, /36/.

Weiter wird davon ausgegangen, dass an Stelle von großen Anlagen voraussichtlich mehrere räumlich verteilte, kleinere Anlagen gebaut werden, was u. a. das Investitionsrisiko verringert. Für den Betrieb solcher Anlagen eignen sich neben der Brennstoffzelle auch Motor-BHKW oder Gasturbinen. Damit hängt die Marktintegration der Brennstoffzelle davon ab, ob sie den neuen Anforderungen flexibel und zu konkurrenzfähigen Preisen genügen kann. Durch energie- und umweltpolitische Maßnahmen ließe sich dieser Prozess ggf. unterstützen /10/.

Durch die Zunahme der spezifischen Investitionen mit abnehmender Systemgröße, vor allem hervorgerufen durch die Subsysteme, erscheint auf Grund wirtschaftlicher Betrachtungen der Einsatz kleiner BZ-BHKW zunächst im Mehrfamilienhaus am ehesten gerechtfertigt. Außerdem sind Objekte mit einem hohen Grundlastwärmebedarf für eine BHKW-Versorgung geeignet, wie z. B. Krankenhäuser, Altenheime, Hotels, Hallen- und Freibäder. Bei Büro- und Verwaltungsgebäuden mit geringerem Gesamtwärmebedarf können BZ-BHKW auf Grund ihrer Skalierbarkeit auch mit kleineren Leistungsgrößen zum Einsatz kommen und dadurch das Einsatzpotenzial für KWK-Anlagen erweitern /36/.

Ein viel versprechendes Einsatzgebiet kann sich ergeben, wenn die Entwicklung neuer Kältemaschinen, die mit niedrigen Temperaturen arbeiten, erfolgreich ist und die Kraft-Wärme-Kälte-Kopplung praxiswirksam wird.

### 4.8 Weitere äußere Anforderungen

Neben den bisher beschriebenen äußeren Anforderungen sind weitere Anforderungen – die im Folgenden stichpunktartig aufgeführt werden – zu beachten und in die Anlagenkonzeption einzubeziehen.

**geringer Fertigungsaufwand** als Teilvoraussetzung für geringen Anlagenpreis:

- einfache Montage der Komplettanlage
- sinnvolle Anordnung der Komponenten mit Zugänglichkeit aller Bauteile

- eventuell Fertigung von Einzelmodulen, die separat montiert und getestet werden können und erst vor Ort miteinander verbunden werden
- Vorfertigung von Baugruppen und Regelstrecken für einfache Montage der Komplettanlage im Gehäuse
- optimierte Rohrverlegung und Medienführung mit optimierter Materialauswahl

#### **geringe Betriebskosten**

- ergeben sich anlagenseitig aus hohem Wirkungsgrad
- Eduktaufbereitung (Entschwefelung, DI-Patrone, Filter) mit konventionellen Materialien, langen Standzeiten und flächendeckender Regeneration bzw. Entsorgung, keine Sonderabfälle produzieren
- verschleißarme Materialien und Komponenten verwenden und preisgünstige Ersatzteile bereitstellen
- lange Wartungsintervalle und geringer Wartungsaufwand

#### **geringer Wartungsaufwand:**

- Komponenten mit Langzeitstabilität verwenden
- gute Zugänglichkeit aller zu wartenden Bauteile mit einfacher Demontage und Montage
- Verschleißteile vermeiden bzw. preisgünstige Ersatzteile verwenden
- Medienaufbereitung (Entschwefelung, DI-Patrone, Filter) mit gesicherter Langzeitstabilität verwenden bzw. preisgünstig in sicheren Abständen erneuern
- interne Diagnosetools für Funktionskontrolle aller relevanten Bauteile entwickeln
- Anlagenkonstruktion so realisieren, dass mit einfachen Messgeräten und Messmethoden eine umfangreiche und komplette Diagnose und Anlagenwartung (ohne Umbau- oder Ausbau von Anlagenteilen) möglich ist
- Anlagensensorik in Anzahl, Größe und Genauigkeit optimieren

#### **Schnellstart- und Lastwechselverhalten**

- kurze Aufheiz- und Anfahrphase
- schnelle Lastwechsel ermöglichen
- möglichst permanenten Betrieb realisieren und sichern (Abnahme von Strom und Wärme permanent), Abschaltzeiten und Abkühlung der Anlage vermeiden, sinnvollen Stand-by-Betrieb mit Wärmeabnahme realisieren
- stromgeführten oder wärmegeführten Betrieb realisieren und Betriebsweise optimieren
- eventuell während der Anfahrphase und bei Lastwechseln benötigte Energie aus Puffer bereitstellen
- Limitierend auf die Systemdynamik, das adäquate Nachfahren der Lastbedarfskurven der Energieverbraucher, wirken sich zum einen der Ablauf elektrochemischer Reaktionen im Zellstapel und zum anderen die verfahrenstechnische Aufbereitung der Brenngase im

Reformer aus. Alle anderen Komponenten, wie Kompressor, Lüfter, Wechselrichter, Steuerung sowie der eventuell zusätzlich zu installierende Spitzenlastbrenner, haben einen vernachlässigbaren Einfluss.

- Im Zellstapel ist die Wasserstoff- und Sauerstoffzufuhr der begrenzende Faktor der Leistungsdynamik. Diese ist durch Druckbetrieb deutlich verbesserbar, allerdings für den stationären Betrieb nicht notwendig. Beim Betrieb unter Umgebungsdruck nehmen zwar das Volumen des Zellstapels und damit auch der Materialbedarf und die –kosten zu, jedoch kann auf aufwändige und mechanisch anfällige Subsysteme verzichtet werden. Typische Reaktionszeiten eines PEMFC-Stapels auf einen Lastbedarf liegen bei 1 bis 2 Sekunden /10/. Dagegen nimmt die Systemdynamik beim Einsatz von fossilen Brennstoffen, die über einen Reformer in Wasserstoff umgewandelt werden müssen, deutlich ab.

#### **passende Abmessungen, geringes Volumen und geringes Gewicht**

- für problemlose Installation in üblichen Gebäuden
- geringer Platzbedarf für breite Nutzerakzeptanz
- gute Zugänglichkeit von Bedienelementen und Medienanschlüssen
- übliche Medienanschlüsse (Erdgas, Wasser, Abgas, Abwasser) verwenden
- leicht zu transportierende und einfach zu montierende Einzelmodule entwickeln

#### **Einfachheit der Bedienung:**

- Automatisierungsgrad mit höchster Zuverlässigkeit und Sicherheit, innere und äußere Fehlerquellen ausschließen
- Fehleranalyse durch allgemeinverständliche Störmeldungen in notwendigem Umfang, mögliche Gegenmaßnahmen spezifizieren

#### **breite Nutzerakzeptanz:**

- einfache Bedienung
- geringe Geräuschemissionen
- ansprechendes Design

#### **Fernbedienbarkeit:**

- sicherheitsrelevante Prozessgrößen erfassen und überwachen
- Störungsmeldungen online auswerten und Störungen wenn möglich per DFÜ beheben
- Notdienst einrichtbar
- Steuerung der Anlage durch externen Betreiber (Contracting-Dienstleister) möglich (Leistungserhöhung in Spitzenzeiten, -reduzierung nachts)

#### **Rüttelfestigkeit, Frostbeständigkeit, Feuchteresistenz**

- je nach Einsatzfall, aber bei stationären Anlagen eher relevant für Transport und Installation



## 5 Anlagenspezifikation (innere Anforderungen)

Für die Dampfreformierung werden Erdgas und Wasserdampf benötigt, die mittels Katalysatoren zu wasserstoffreichem Reformat umgewandelt werden. Auf die Auswahl der Katalysatoren soll in dieser Arbeit nicht ausführlich eingegangen werden. Durch Beratung mit Firmen, die auf dem Gebiet der Katalysatorentwicklung tätig sind, wurden verschiedene Katalysatoren eingesetzt und getestet. Hierfür wird auf Arbeiten und Projekte an der TU Bergakademie Freiberg, Institut für Wärmetechnik und Thermodynamik verwiesen.

Das trockene Reformat aus der Dampfreformierung von Erdgas besteht aus ca. 72 Vol%  $H_2$ , 19 Vol%  $CO_2$ , 2 – 3 Vol%  $CH_4$  und 6 – 7 Vol%  $N_2$ . (Berechnungen siehe Kapitel 7 und 8). Im Reformer wird für die endotherme Reaktion und die Verdampfung des Prozesswassers Wärme benötigt, die durch einen externen Brenner bereitgestellt werden muss.

### 5.1 Reformerbrenner und Abgasweg

Für unsere Gebiete erfolgt die Erdgaslieferung aus der GUS oder aus Norwegen. Dieses Erdgas gehört zur 2. Gasfamilie mit einem oberen Wobbeindex von  $40,9 < W_s < 54,7 \text{ MJ/m}^3$  und wird nach DIN EN 437 als Erdgas E bezeichnet. Erdgas E hat einen etwas größeren Definitionsbereich als Erdgas H nach DVGW G260. Geräte für Erdgas E sind immer für bisherige Erdgas-H-Anwendungen geeignet. Für die Überprüfung von Gasgeräten, die für dieses Gas zugelassen werden sollen, ist die Überprüfung mit Grenzgasen nach DIN EN 437 erforderlich (Tabelle 5-1).

Tabelle 5-1: Grenzgase zur Überprüfung von Gasgeräten für Erdgas E nach DIN EN 437

Prüfgas	Kurzzeichen	$CH_4$ (Vol%)	$C_3H_8$ (Vol%)	$H_2$ (Vol%)
Normprüfgas	G20	100		
Grenzgas für unvollständige Verbrennung, Auftreten gelber Spitzen	G21	87	13	
Grenzgas für Rückschlagen der Flammen	G222	77		23
Grenzgas für Abheben der Flammen	G231	85		15

Für die Gebäudeenergieversorgung kommt in der Regel nur das Niederdruck-Erdgasnetz mit einem Druck von 18 bis 22 mbar in Frage. Zur Erzeugung der Reaktionswärme im Reformier wird ein **Brenner** benötigt, der auf die erforderliche Nennwärmeleistung ausgelegt werden muss. Konventionelle, auf dem Markt verfügbare Brenner beginnen bei Leistungsgrößen von 16 bis 20 kW. Für eine Anlage mit einer elektrischen Leistung bis z. B. 4 kW wird jedoch nur eine Wärmeleistung von ca. 10 kW bei Volllast benötigt (bei Teillast entsprechend weniger), so dass neu entwickelte Brenner mit modulierender Fahrweise und kombiniertem Wasserstoff-/ Erdgasbetrieb eingesetzt werden müssen.

Es ist sinnvoll, das bei der Verbrennung entstehende **Abgas** zur Verbesserung der Gesamtenergiebilanz vor dem Austritt aus der Anlage abzukühlen, um den Brennwerteffekt zu nutzen. Dabei können die Abgase so stark abgekühlt werden, dass ihr natürlicher Auftrieb nicht mehr ausreicht. Für ihre sichere Abführung bietet es sich deshalb an, einen Gebläse-brenner zu verwenden. Die im Abgas nach der Abkühlung im Wärmeübertrager verbleibende Feuchtigkeit kühlt sich im Abgasweg weiter ab, so dass aggressives Kondenswasser anfällt. Daher müssen alle mit dem Abgas in Berührung kommenden Teile korrosionsbeständig sein und eine Abführung des Kondensats gesichert werden. Abgasleitungen müssen austauschbar, feuchteunempfindlich und widerstandsfähig gegen Abgas und aggressives Kondenswasser sein. Geeignet sind Glas-Schornsteinsysteme, Edelstahl- und Kunststoff-Abgasleitungen.

Es sind die baurechtlichen **Vorschriften** zu beachten. Diese regeln in den Länderbauordnungen die prinzipiellen Anforderungen an Feuerungsanlagen, Verbindungsstücke und Schornsteine. Sie werden in der Feuerungsverordnung präzisiert, so dass aus ihr die verbindlichen sicherheitstechnischen Anforderungen zu entnehmen sind. Aus den in der Feuerungsverordnung aufgeführten Richtlinien für die Lage und Größe der Aufstellräume, ihre Be- und Entlüftung und die Brandschutzmaßnahmen fällt eine Vorabentscheidung für die Wahl des Abgassystems und insbesondere die Art der Verbrennungsluftversorgung (raumlufthängig oder -unabhängig). Bei einem **raumlufthängigen Betrieb** sind besondere Bedingungen für den Aufstellraum zu beachten. Das Gerät selbst muss über eine Abgasüberwachungseinrichtung und der Aufstellraum über eine ausreichende Frischluftversorgung verfügen.

Vorteilhafter ist die **raumluftunabhängige Betriebsweise** – Geräteart C gemäß DVGW-TRGI. Damit sind keine besonderen Maßnahmen bezüglich der Verbrennungsluftversorgung im Aufstellraum und keine Mindestanforderungen an die Größe des Aufstellraumes einzuhalten. Bei Geräten der Geräteart C entnimmt der Wärmeerzeuger über ein Doppelrohr oder einen parallelen Luft-Abgas-Schornstein Verbrennungsluft dem Freien und führt das Abgas dem Freien wieder zu. Dabei wird Verbrennungsluft gleichzeitig vorgewärmt und im Anlagengehäuse entsteht ein Unterdruck, der den Vorteil hat, dass eventuell auftretende kleinere Wasserstofflecks nicht nach außen dringen können. Dabei ist eine Abdichtung des Anlagengehäuse zur Umgebung unabdingbar.

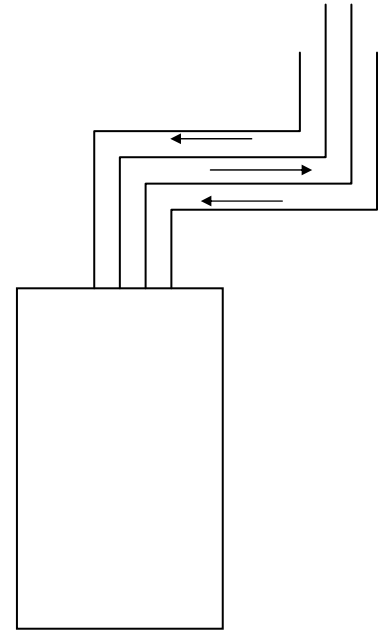


Tabelle 5-2: Mindestquerschnitte für Abgasrohre gemäß DVGW-TRGI /20/

Nennwärmeleistung in kW	<4	4..<6	6..<8	8..<12	12..<18	18..<22	22..<30
Rohr $\varnothing$ im mm	50	60	70	80	90	100	110

Bezüglich der **Zwangselüftung** einer raumluftunabhängigen Anlage gemäß Gl. 4-1 können folgende Überlegungen angestellt werden:

- Im Störfall wird die Erdgaszufuhr gestoppt, es erfolgt keine weitere Wasserstoffproduktion, es kann nur der Inhalt der Wasserstoff führenden Komponenten in den Anlagenraum entweichen.
- $V_{\text{Raum}}$  entspricht dem freien Anlagenvolumen innerhalb einer raumluftunabhängigen Anlage.
- Unter der Annahme einer optimierten Anordnung der Komponenten können aus Erfahrungen mit Versuchsanlagen die Volumenanteile abgeschätzt werden (Steuerung und Wechselrichter außerhalb des Anlagengehäuses):
  - ca. 30 % für die Brenngasaufbereitung und Abgasweg einschließlich Dämmungen, davon sind ca. 8 % – 10 % Wasserstoff führende Leitungen, Reaktoren und Behälter (entspricht ca. 3 % der Gesamtanlage)
  - ca. 30 % für Stack mit Peripherie wie Luftversorgung und Kühlkreis
  - ca. 10 % für periphere Einrichtungen wie Sekundärkühlkreis, Prozesswasseraufbereitung, Leitungen etc.
  - ca. 30 % freies Anlagenvolumen (es wird geschätzt, dass eine solche Anlage durch die Anzahl an Komponenten und Medienführungen nicht wesentlich kompakter strukturiert werden kann)

- Somit wären 10 l freies Anlagenvolumen je austretendem Liter Wasserstoff vorhanden.
- Mit einem Sicherheitsfaktor von 5 muss gemäß Gl. 4-2 die Anlage mit mindestens 120 l Luft je ausgetretenem Liter Wasserstoff belüftet werden, um eine Explosionsgefährdung auszuschließen. Das entspricht einem 12-maligen Austausch des freien Anlagenvolumens.
- Dieser Austausch kann durch den Nachlauf des Brennergebläses realisiert werden, so dass die Luft aus dem Inneren der Anlage über den Abgasweg ins Freie gelangt (eine Explosionsgefährdung muss dabei ausgeschlossen sein).

## 5.2 Erdgaszufuhr zur Dampfreformierung

Die zur Reformierung benötigte Erdgasmenge wird parallel zum Brenner aus dem Erdgasnetz entnommen (18 – 22 mbar). Um den Druckverlust der Gesamtanlage einschließlich Brennstoffzellen-Stack zu überwinden, ist deshalb ein Verdichter notwendig. Ein geringer Anlagendruckverlust wirkt sich positiv auf die Gesamtenergiebilanz aus, was bei der Konstruktion und Auswahl der einzelnen Anlagenteile zu berücksichtigen ist.

Das verdichtete Edukt-Erdgas wird zunächst durch die Entschwefelung (siehe Punkt 2.3.2.1) geleitet, bevor es dem Reformer zugeführt wird. Da die Anlagen modulierend zwischen 30 und 100 % gefahren werden sollten, ist eine **Volumenstromregelung** notwendig, um die Eduktgasströme definiert einzustellen. Eine teure, aber sehr genaue Variante ist die Volumenstromregelung mittels Mass-Flow-Controllern (MFC) oder über eine Regelstrecke aus regelbarem Verdichter und Mass-Flow-Meter (MFM). Nachteilig bei der Verwendung von MFC sind der hohe Druckverlust, den sie erzeugen bzw. zur Regelung benötigen, und die hohen Kosten für diese Präzisionsgeräte – teuerste Variante wäre regelbarer Verdichter mit MFM.

Idealerweise lässt sich ein Zusammenhang zwischen Anlagendruck und Durchfluss finden, so dass eine einfache Volumenstromregelung durch einen regelbaren Verdichter abhängig vom Druck ermöglicht wird. Regelbare Verdichter sind teurer als einfache Verdichter, was aber durch den Wegfall des MFM teilweise kompensiert würde. Der ermittelte Zusammenhang zwischen Druck und Durchfluss muss für alle Betriebszustände der Anlage – vom Aufheizen über Teillast bis Vollast – gültig sein.

### 5.3 DI-Wasseraufbereitung und Zuführung des Prozesswassers

Das für die Reformierreaktionen benötigte Wasser wird im Prozess verdampft, so dass eine hohe Reinheit erforderlich ist, um Ablagerungen und Verstopfung der Reaktionswege auszuschließen. Außerdem darf der mit dem Reformat in den Stack geleitete Wasserdampf keine Leitfähigkeit aufweisen, um Kurzschlussströme im Stack zu verhindern. Herkömmliches Leitungswasser kann nicht verwendet werden. Die Rückstände von mineralischen Bestandteilen und Verunreinigungen im Prozesswasser würden zu Verkalkung, Korrosion, Verschlammung und Fäulnisbildung in den einzelnen Anlagenteilen führen.

Entscheidende Werte für die Beurteilung des Prozesswassers sind /78/:

- elektrische Leitfähigkeit (S/cm)
- pH-Wert
- Härte (°dH oder ppm) – gebildet aus dem Anteil an Ca- und Mg-Salzen
- Alkalität (ppm) – Anteil an alkalischen Verbindungen, größtenteils  $\text{CaCO}_3$
- Konzentration von Sauerstoff, Silikat, Phosphat, Natrium, Magnesium
- Anteil an Karbonaten, Chloriden, Sulfaten (Ca- und Sulfat-Ionen sind ablagerungsbildend, Mg-Ionen bilden korrosive Mineralsäuren)

Für industrielle Dampfprozesse werden große **Demineralisierungs-Anlagen** eingesetzt, die aus mehreren Komponenten bestehen /70/:

- Filtration mittels Aktivkohle, wodurch Chlor, Pestizide, Schwermetalle und teilweise Bakterien entfernt werden
- Enthärtung
- Umkehrosmose, wobei bis zu 98 % der gelösten Salze, Silikate und langkettigen Moleküle entfernt werden können
- Ionenaustauscher – meist ein Mischbettharz aus Kationen- und Anionen-Austauscherharzen

**Mischbettaustauscher** erzeugen eine Wasserreinheit von weniger als  $0,1 \mu\text{S/cm}$  /52/. Der Kationenaustauscher ersetzt positiv geladene Ionen wie  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  durch Hydronium-Ionen  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Als Nebenprodukte entstehen  $\text{CO}_2$ , weshalb bei großen Anlagen eine Entgasung zwischengeschaltet wird, und verschiedene Säuren, die den pH-Wert des Prozesswassers beeinflussen. Der Kationenaustauscher wird mit Säure (meist  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) regeneriert, wobei sich die Hydronium-Ionen wieder am Harz anlagern.

Der Anionenaustauscher ersetzt negativ geladene Ionen wie  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  durch Hydroxid-Ionen  $\text{OH}^-$  und entfernt ebenfalls Silikate. Die Silikate werden jedoch nur schwach vom Harz gehalten, können nur schwer ionisiert werden und brechen eher durch als die Leitfähigkeit steigt. Die Regeneration des Anionenaustauscherharzes erfolgt mit Lauge (vor allem  $\text{NaOH}$ ), wobei die  $\text{OH}^-$ -Ionen wieder angelagert werden /52/.

Mit der vorgeschalteten **Umkehrosmose-Anlage** wird die Belastung der Ionenaustauscher erheblich verringert, so dass sehr lange Wartungsintervalle erreicht werden können /67/. Bei der Umkehrosmose wird an einer speziellen semipermeablen Membran nur das reine Wasser gefiltert, die im Wasser gelösten Stoffe werden dabei abgetrennt (aufkonzentriert). Das erzeugte Reinwasser wird als Permeat bezeichnet, die aufkonzentrierte Lösung heißt Konzentrat. Auf der Konzentratseite muss ein höherer Druck herrschen als der osmotische Druck der aufkonzentrierten Lösung. Dadurch wird das Osmoseprinzip umgekehrt. Jede konzentrierte Lösung hat das Bestreben, sich zu verdünnen, also Wasser aufzunehmen. Die konzentrierte Lösung hat einen höheren osmotischen Druck als das reine Wasser, dass sie aufnehmen bestrebt ist. Wird nun der Druck in der konzentrierten Lösung so weit erhöht, dass er über dem osmotischen Druck liegt, gibt die Lösung Wasser ab. Das Reinstwasser diffundiert durch die semipermeable Membran, die für die gelösten Salze nicht durchlässig ist.

Kleine Anlagen arbeiten nur mit Leitungswasserdruck, wodurch die **Ausbeute** an Permeat jedoch nur gering ist und das Verhältnis von Permeat zu Konzentrat meist bei 1 : 1 liegt. Bei höheren Drücken kann das Verhältnis auf 4 : 1 verbessert werden, d. h., es wird weniger Verlustwasser zum Ausschwemmen des Konzentrats benötigt /67/. Allerdings ist zur Druckerhöhung eine Pumpe notwendig, die wiederum einen gewissen Eigenenergiebedarf hat.

Die Verwendung einer Umkehrosmose-Anlage ohne nachgeschalteten Ionenaustauscher ist nicht möglich, da durch die Umkehrosmose maximal 98 % der gelösten Salzen herausgefiltert werden können /70/. Das bedeutet, dass bei einer Leitungswasserqualität von 1.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  eine maximale Reinheit von 20  $\mu\text{S}/\text{cm}$  erreicht werden kann. Die abschließende Reinheit von  $< 0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$  ist nur durch Mischbett-Ionenaustauscher zu erreichen, die dann aber eine sehr lange Standzeit haben.

In Brennstoffzellen-Anlagen ist es sinnvoll, das anfallende **Kondensat** (sofern geeignet) im Prozess wieder zu verwenden. Dadurch braucht nur eine geringe Menge an DI-Wasser nachgespeist werden und es ist je nach Leitungswasserqualität am Aufstellort zu entscheiden, ob sich der Einsatz einer Umkehrosmose-Anlage rentiert. Die Regeneration einer DI-Patrone kostet zur Zeit ca. 60 € und eine 20-l-Patrone hat eine Kapazität von 2.500 l pro

10 °dH /50/. (Bei Verwendung von Weichwasser ist die Angabe der Härte irreführend, da für die Weichwasser-Erzeugung nur Kationenaustauscher zur Anwendung kommen – zumindest sämtliche Anionen sind weiterhin im Wasser enthalten. Bei der Verwendung von Weichwasser muss also die Härte des Rohwassers vor der Enthärtung als Auslegungsgrundlage herangezogen werden.)

Da das Kondensat nur drucklos in der Anlage gesammelt werden kann, sind für die Prozesswasser-Dosierung eine Druckerhöhungspumpe und ein Regelkreis notwendig. Eine Variante wäre ein Regelkreis aus Durchflussmesser, Proportionalventil und Pumpe mit fester Fördermenge bei entsprechendem Druck (überschüssig gefördertes Wasser wird in den Kondensat-Auffangbehälter zurück gefördert). Eine zweite Variante ist die Verwendung einer regelbaren Pumpe, deren Kennlinie von Fördermenge zu Anlagengegendruck bekannt ist, so dass kein Durchflussmesser zur Regelung benötigt wird.

Für die Reformierung werden nur sehr geringe Mengen an Prozesswasser benötigt – je umzusetzendem Normliter Erdgas nur 2,8 – 3,6 ml Wasser. Preiswerte und dabei zuverlässige Bauteile für so geringe Durchflussmengen sind momentan nicht kommerziell erhältlich. DI-Wasser-geeignete Pumpen sind generell teuer und nicht ohne Weiteres verwendbar, z. B. fördern Membranpumpen aus der Labortechnik sehr pulsierend. Eine regelbare Mikrozahnringpumpe kostet derzeit ca. 1.000 € und ist meist anfällig gegen Stillstand und kleinste Verunreinigungen im zu fördernden Wasser /35/. Preiswerte Durchflussmesser für diese kleinen Volumenströme sind ebenfalls meist anfällig und fehlerbehaftet.

Generell ist ein Anlagenstillstand – entweder auf Grund von Biofouling oder durch Ansammlung von Luftblasen – meist mit Wiederanlaufschwierigkeiten verbunden, wenn der Prozesswasserkreis nicht optimal gewählt und verlegt ist.

### 5.4 Wasserstoffbereitstellung / Reformatvolumenstrom

Der benötigte Wasserstoff-Volumenstrom wird durch Dampfreformierung aus Erdgas gebildet. Hierbei wird prozessbedingt wasserstoffreiches, meist vollständig gesättigtes Reformat erzeugt, das mit einem gewissen Überdruck an das Brennstoffzellen-Modul übergeben werden kann. Durch einen Wärmeübertrager wird das Reformat vor dem Eintritt in die Brennstoffzelle auf die gewünschte Betriebstemperatur des Stacks konditioniert und der dabei anfallende Wärmestrom z. B. in den Sekundär-Kühlkreis der Gesamtanlage ausgekoppelt. Eine Befeuchtung und weitere Armaturen für die Zuführung zum Stack sind meist nicht notwendig. Vorsorglich kann ein Filter so nah wie möglich am Stackeingang

installiert werden, um eventuelle Verunreinigungen und in der Übergabeleitung auskondensiertes Wasser sicher auszuschließen.

Da im trockenen Reformat neben den ca. 72 Vol% Wasserstoff auch  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  und Restmethan enthalten sind, kann eine so versorgte Brennstoffzelle nicht im Dead-End-Betrieb (Stöchiometrie  $H = 1$ ) gefahren werden. Es ist ein gewisser **Reformatüberschuss** von meist  $H = 1,2$  bis  $1,6$  nötig, um einen effektiven Umsatz im Stack zu ermöglichen /4/. Im Rest-Reformat sind dann noch Volumenanteile an Wasserstoff und Methan vorhanden, die im Gesamtsystem genutzt werden können (siehe Abschnitte 8.4.2 und 10.6).

### 5.5 Luftzufuhr

Bei der Brennstoffzellen-Reaktion werden stöchiometrisch 1 mol Wasserstoff mit  $\frac{1}{2}$  mol Sauerstoff zu 1 mol Wasser umgesetzt. Da in der Luft nur ca. 20 Vol% Sauerstoff enthalten sind, werden also mindestens 2,5 mol Luft je mol Wasserstoff für die Brennstoffzellenreaktion benötigt. Je nach Stack-Stöchiometrie  $B$  wird der Luftdurchsatz mit  $B = 1,9 - 3$  gefahren, so dass also der Luftvolumenstrom bis zu 7,5 mal höher als der Reformatvolumenstrom sein kann /4/. (Berechnungen siehe Kapitel 7). Dieser **Luftvolumenstrom** muss geregelt, auf den Stack-Betriebsdruck verdichtet, auf die Stacktemperatur aufgewärmt und befeuchtet werden.

Der Eigenenergieverbrauch des Luftverdichters und die Art der Temperierung, der Befeuchtung und die Volumenstromregelung dürfen sich nur so gering wie möglich auf die Gesamtenergiebilanz auswirken. Nicht zuletzt müssen auch die Leitungsquerschnitte der Luftstrecke hinreichend groß dimensioniert werden.

Die Luft muss ölfrei, staubfrei, abriebfrei und effektiv komprimiert werden. Die bei der Komprimierung auftretende Temperaturerhöhung wirkt sich positiv auf die nachfolgende Luftkonditionierung aus.

Neu entwickelte **Membranbefeuchter** übertragen die Enthalpie und Feuchte der nassen Stack-Abluft an die Zuluft. Somit ist keine Hilfsenergie notwendig, um die Stackluft zu konditionieren. Beim Start des Stackbetriebes steht dann noch keine befeuchtete Zuluft zur Verfügung, jedoch ist bei niedrigen Temperaturen die Gefahr des Austrocknens der Brennstoffzelle noch gering /4/.



## 5.6 Ableitung des Prozessgases und der Prozessluft aus dem Stack – Zuführung zum Brenner

Die Prozessluft und das Prozessgas aus dem Stack sind auf Grund ihrer Temperatur und des hohen Wasserdampfanteils sehr energiereich. Daher bietet es sich an, diese Gase über Wärmeübertrager zu leiten, wo durch Abkühlen und Auskondensieren die enthaltenen Wärmeströme an den Sekundär-Kühlkreis abgegeben und damit in Nutzwärme umgewandelt werden können. Je tiefer dabei die Temperatur im Sekundär-Kühlkreis ist, desto effektiver ist die Wärmeauskopplung. Daher ist vor allem die Niedertemperatur-Heiztechnik für eine sinnvolle Nutzung der Brennstoffzellen-Technologie geeignet (Rücklauf max. 40 °C).

Um jede nutzbare Energie im Gesamtsystem zu verwenden, wird die im Prozessgas enthaltene chemische Energie in Form von Rest-Wasserstoff und nicht umgesetztem Methan aus der Dampfreformierung dem Brenner des Reformers zugeführt oder in einem Nachbrenner verbrannt. Die Prozessluft aus dem Stack kann zur Verbrennung des Rest-Reformats genutzt werden. Bei einer **Nachverbrennung** über einen separaten Brenner verschlechtert sich jedoch der Stromwirkungsgrad der Gesamtanlage, während der thermische Wirkungsgrad steigt.

## 5.7 Stack-Kühlkreis

Die bei der Brennstoffzellen-Reaktion anfallende Wärme muss effektiv aus dem Stack abgeführt werden. Hierfür bietet sich eine Wasserkühlung an, die die entstehende Wärme auskoppelt und über Wärmeübertrager an den Sekundär-Kühlkreis der Gesamtanlage übergibt. Die **Spreizung** der Stackeintritts- und -austrittstemperatur sollte 5 K nicht übersteigen, um eine gleichmäßige Temperaturverteilung über den Stack zu gewährleisten. Der Kühlwasservolumenstrom und daraus folgend die Leitungsquerschnitte und der Wärmeübertrager müssen der thermischen Stackleistung angepasst werden. Die zur Überwindung des Druckverlustes im Stack erforderliche Kühlwasserpumpe muss hinsichtlich des Eigenenergiebedarfs optimiert sein.

Da das Brennstoffzellen-Modul im herkömmlichen Sinne ein Wärmeerzeuger ist, muss an geeigneter Stelle ein **Sicherheits-Temperaturbegrenzer** (STB) installiert werden, der ein Überhitzen und gefährliche Druckstöße bei Verdampfung im Kühlkreislauf verhindert /6/. Der STB kann direkt den Primär-Kühlkreis überwachen oder funktionsbedingt auch in der Luft- oder Reformatgas-Strecke installiert werden. Der Stack produziert nur Wärme, wenn die

Prozessgase Luft und Reformat zugeführt werden. Fehlt eines der Prozessgase, findet keine exotherme Reaktion statt. Die Prozessgase haben thermodynamisch bedingt eine höhere Temperatur als das Kühlwasser. Somit kann der STB in jedem der Stack-Medienströme seine Funktion erfüllen und der Einbauort kann nach der günstigsten Installationsausführung gewählt werden.

Für den Primär-Kühlkreis des Stacks muss deionisiertes Wasser (DI-Wasser) verwendet werden, da die Kühlkanäle oder Kühlzellen in der Regel nicht elektrisch gegenüber den Brennstoffzellen isoliert sind – im Extremfall würden die Zellen über den Kühlkreis kurzgeschlossen werden. Als Obergrenze für die elektrische Leitfähigkeit des Kühlwassers werden 20  $\mu\text{S}/\text{cm}$  angegeben /4/. Alle Materialien, Aggregate und Armaturen im Primär-Kühlkreis der Brennstoffzelle müssen resistent gegen DI-Wasser sein. (Nähere Ausführungen zu DI-Wasser siehe Punkt 5.3.)

## 5.8 Sekundär-Kühlkreis und Wärmeübertrager

Hinsichtlich der Einbindung in die Wärmeversorgung ist die Brennstoffzellen-Anlage als Heizgerät anzusehen und als Niedertemperatur-Brennwert-Gerät für gasförmige Brennstoffe einzustufen. Im Abgaswärmeübertrager wird dem Abgasstrom Wärme entzogen und darüber hinaus die im Wasserdampf des Abgases enthaltene latente Wärme nutzbar gemacht. Bestimmend für den **Brennwerteffekt** ist die Rücklauftemperatur des Heizkreises.

In ihrer Funktion als Wärmeerzeuger muss die Gesamtanlage mit den herkömmlichen sicherheitstechnischen Vorrichtungen ausgerüstet sein /6/:

- Gasfeuerungsautomat für den Brenner oder eine andere zugelassene Überwachungseinrichtung
- Sicherheitstemperaturbegrenzer im Kühlkreis

und je nach Installation innerhalb oder außerhalb der Brennstoffzellenanlage die heiztechnischen Vorrichtungen:

- Umwälzpumpe
- Ausdehnungsgefäß
- Umschaltventil von Heizung auf Brauchwassererwärmung (je nach Anforderung)
- Manometer
- Füll- und Entleerungsstutzen
- Sicherheitsventil

Kann in einer Heizungsanlage Sauerstoffdiffusion und Schlamm Bildung nicht ausgeschlossen werden, so ist eine Systemtrennung über einen separaten Wärmeübertrager vorzusehen. Bei Anlagen mit Fußbodenheizung und nicht sauerstoffdichten Kunststoffrohren (DIN 4726) ist ebenfalls ein Wärmeübertrager zwischenschalten.

Mischinstallationen müssen vermieden werden. Insbesondere dürfen Cu-Installationen keine verzinkten Leitungen nachgeschaltet werden. Zum Schutz der gesamten Anlage wird der Einbau eines Schmutzfilters in die Gesamtrücklaufleitung empfohlen.

Das Kondenswasser aus der Abgasleitung und nicht nutzbares Kondensat aus der Anlage ist in die Kanalisation einzuleiten – bis zu 25 kW Nennwärmeleistung ist im Allgemeinen nicht mit behördlichen Auflagen zu rechnen /6/. Ansonsten ist eine Neutralisationseinrichtung vorzusehen.

Aufgrund des sinnvollen Einsatzes von Brennstoffzellen-Anlagen bei ständiger Abnahme der erzeugten Wärme bieten sich vorrangig Einsatzfälle mit Dauerleistung z. B. im gewerblichen Bereich an. Hier sind langzeitige Entnahmephasen bei konstanter Zapfrate üblich. Herkömmliche Heizkessel für Wohngebäude werden nach der Bedarfskennzahl ausgelegt. Für kurzzeitigen Spitzenbedarf sind die Brauchwasserspeicher von Brennstoffzellen-Anlagen sehr groß auszulegen. Für die Kaltwasserzufuhr zum Brauchwasserspeicher ist unter Umständen eine Wasseraufbereitung unter Berücksichtigung der örtlich vorliegenden Wasserqualität und des geplanten Rohrleitungsmaterials notwendig. Der Einsatz von Feststofffiltern ist zu erwägen, die jedoch regelmäßig zur Aufrechterhaltung hygienischer Anlagenbedingungen gewartet werden müssen.

In einer Komplettanlage gibt es mindestens fünf Punkte, an denen **Wärme** ausgekoppelt werden muss (an den Stellen wo Gase gekühlt werden, fällt gleichzeitig auch Kondensat in unterschiedlicher Menge an):

1. Reformatkonditionierung vor Stackeintritt
2. Nutzung der Abwärme aus der Stackabluft – gleichzeitiges Kühlen und Auskondensieren vor Eintritt in den Brenner
3. Nutzung der Abwärme aus dem Rest-Reformat – gleichzeitiges Kühlen und Auskondensieren vor Eintritt in den Brenner
4. Abkühlen des Brenner-Abgases vor Eintritt in den Abzug zur Nutzung des Brennwerteffektes
5. Konditionierung des Primär-Kühlkreises der Brennstoffzelle
6. soll die Anlage hydraulisch von der Gebäudeheizung entkoppelt werden, muss intern oder extern ein separater Wärmeübertrager installiert werden

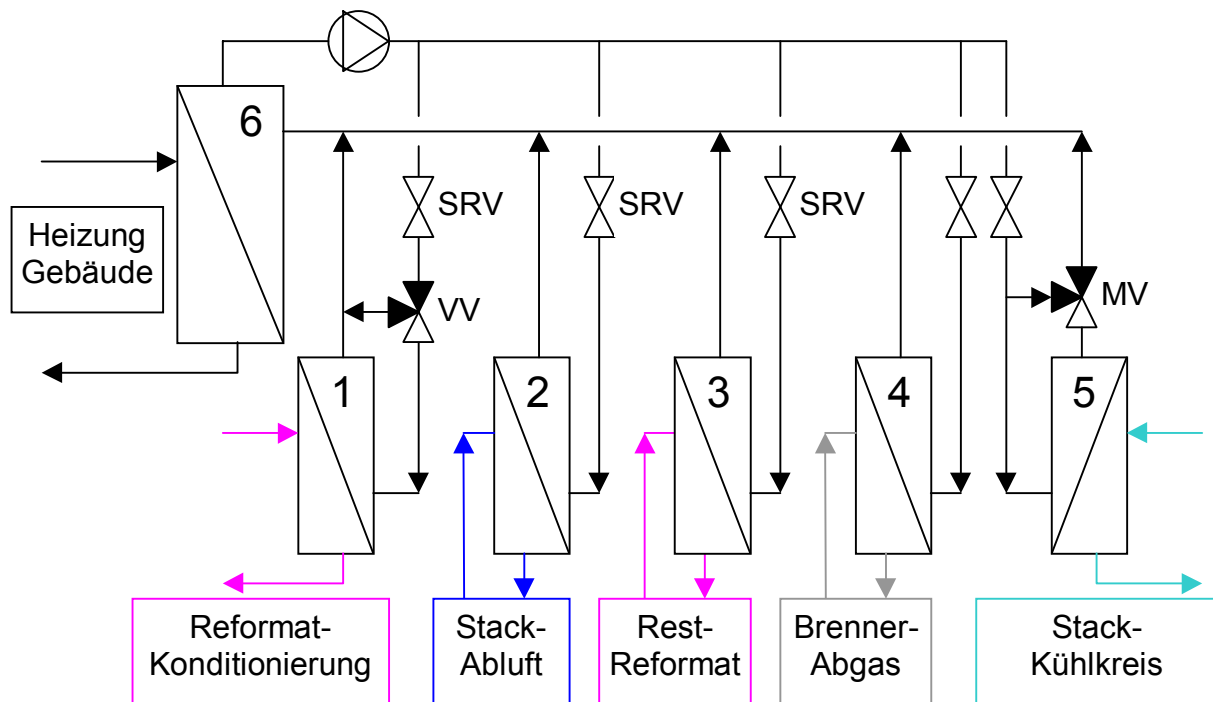


Abb. 5-1: Sekundär-Kühlkreislauf innerhalb der Brennstoffzellen-Anlage (Beispiel für Konditionierung mittels Verteilventil (VV) oder Mischventil (MV), SRV – Strangreguliertventil)

Im Falle der direkten **Kopplung** mit der Gebäudeheizung müssen insbesondere bei der Pumpenauslegung und beim hydraulischen Abgleich die Gebäudeinstallationen in die Berechnung einbezogen werden – und das für jeden konkreten Anwendungsfall wieder neu. Hier erscheint es praktischer, die Brennstoffzellen-Anlagen mittels Wärmeübertrager von der Gebäudeheizung zu entkoppeln. Sie können dann anhand ihrer Gesamtanschlusswerte von Installationsfirmen wie herkömmliche Heizgeräte betrachtet und ohne weitere Kenntnisse der internen Vorgänge in der Anlage gemäß den einschlägigen Vorschriften installiert werden. Nachteilig dabei ist, dass zusätzliche Bauteile erforderlich sind – Pumpe, Wärmeübertrager, STB, Ausdehnungsgefäß etc. – die die Gesamtanlage verteuern.

An den o. g. Prozessstufen müssen **Wärmeübertrager** eingesetzt werden, die die anfallende Wärmemenge an den Sekundär-Kühlkreis übergeben und der Gebäudeheizung zuführen. Die Wärmeübertrager sollten parallel verschaltet werden, damit jeder Kreis mit dem Temperaturniveau des Rücklaufs optimal oder so tief wie möglich gekühlt werden kann. Die Kühlwasser-Volumenströme müssen auf den jeweiligen auszukoppelnden Wärmestrom abgestimmt sein, so dass für die Auslegung des Sekundär-Kühlkreises ein hydraulischer Abgleich unumgänglich ist. Um eine bedarfsgerechte Verteilung der Kühlwasser-Volumenströme zu erreichen, sind Strangreguliertventile vorzusehen. Während die Medien in

den Strängen 2 bis 4 (Abb. 5-1) so weit wie möglich abgekühlt werden sollen, müssen die Medien in den Strängen 1 und 5 definiert gekühlt werden. Diese Konditionierung kann mit entsprechend ausgelegten Misch- oder Verteilventilen erfolgen, deren Regelung über die angestrebten Medientemperaturen erfolgt.

Der größte auszukoppelnde Wärmestrom innerhalb der Anlage fällt im Stack-Kühlkreis an. Die thermische Leistung einer Brennstoffzelle ist in etwa so hoch wie ihre elektrische Leistung.

Als Kühlmedium im Sekundär-Kühlkreis ist normales Heizungswasser ausreichend. In Kühlkreisläufen sind einige Mengen an Mineralien erwünscht, da sich effektive Korrosionsschutzschichten aus  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}$  und  $\text{CaCO}_3$  bilden. Jedoch können erhöhte Chlorid- und Sulfatgehalte zur teilweisen Zerstörung der Schutzschichten führen und es besteht die Gefahr des so genannten Lochfraßes, insbesondere in vollenthärtetem Wasser, da ohne Ca-Ionen keine katodische Inhibierung erfolgt.

Für die relativ geringen Wärmemengen im angestrebten Leistungsbereich bieten sich Plattenwärmeübertrager auf Grund ihrer geringen Baugröße und des optimalen Wirkungsgrades an. Die Kennlinien der Wärmeübertrager sind abhängig von den Medien, deren Volumenströmen und den Temperaturen. Kennlinien sind meist als  $V/V_{100}-Q/Q_{100}$ -Diagramme beim Hersteller zu beziehen (Index 100 für Nennvolumenstrom / Nennwärmeleistung).

## 6 Anlagenaufbau

Im Folgenden werden der Anlagenaufbau eines integrierten Erdgasdampfpreformers für PEM-Brennstoffzellen beschrieben und die chemischen und physikalischen Vorgänge in den einzelnen Prozessstufen näher erläutert. Auf diesen Anlagenaufbau beziehen sich die Ausführungen zur Einflussanalyse in Kapitel 8.

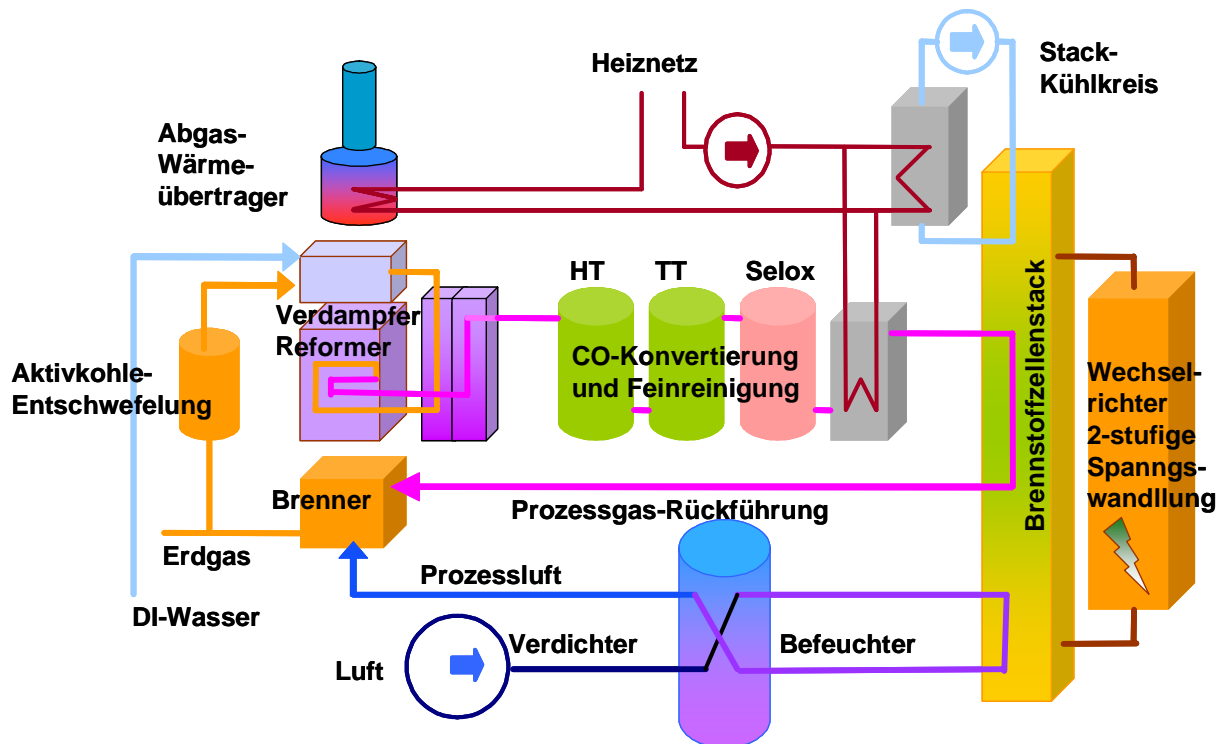


Abb. 6-1: Prinzipieller Aufbau einer PEM-Brennstoffzellenanlage mit integriertem Dampfreformer

Es werden die folgenden **Prozessstufen** durchlaufen:

- die Edukte entschwefeltes Erdgas und deionisiertes Prozesswasser werden gemischt, verdampft und auf Reformiertemperatur erwärmt
- im Reformierreaktor werden die Edukte zu Wasserstoff,  $\text{CO}_2$  und CO umgesetzt
- in den CO-Konvertierungsstufen (Shift) läuft die homogene Wassergasreaktion ab und der CO-Anteil wird auf unter 1 Vol% reduziert
- durch Beimischung von Luftsauerstoff wird der CO-Gehalt in der Selox weiter reduziert, so dass im Reformat zur Versorgung der PEM-Brennstoffzelle nur noch Spuren im ppm-Bereich vorhanden sind; angestrebt werden CO-Gehalte  $< 20$  ppm
- in der PEM-Brennstoffzelle wird anodenseitig das auf die gewünschte Temperatur konditionierte Reformat zugeführt; katodenseitig befeuchtete, erwärmte Luft als Oxidans

- durch den Elektrolyten, die Polymer-Elektrolyt-Membran, gelangen die  $H^+$ -Protonen auf die Katodenseite, die Elektronen fließen über einen äußeren Stromkreis – der zugeführte Wasserstoff wird mit dem Sauerstoff der Katodenluft zu Wasser umgesetzt
- die im Prozessgas aus dem Stack noch enthaltenen Anteile an Wasserstoff und Methan werden im Brenner des Reformers verbrannt und der entstehende Wärmestrom zur oben beschriebenen Edukterwärmung und Reformierreaktion genutzt

## 6.1 Reformer-Verdampfer-Konditionierer

Die Aufgabe des Reformers ist die endotherme Reaktion von Erdgas mit Wasserdampf zu  $CO$ ,  $CO_2$  und Wasserstoff mittels Katalysatoren. Die dazu notwendige Wärme wird von außen durch den Brenner zugeführt. Auch die im Erdgas enthaltenen höheren Kohlenwasserstoffe werden dabei umgesetzt (Reichgasreaktion – siehe Kapitel 10.3).



Entscheidend für den Methanumsatz sind

- der Betriebsdruck
- das Katalysatorvolumen
- das Verhältnis von Methan zu Wasserdampf ( $S/C$  = Steam-to-Carbon-Verhältnis)
- eine vollständige Verdampfung und gute Durchmischung der Edukte
- ein optimaler Wärmeübergang durch die Reaktorwände

Das erforderliche Katalysatorvolumen errechnet sich aus der vom Hersteller empfohlenen **Raumgeschwindigkeit** in  $1/h$  – Quotient aus Eduktgas-Volumenstrom ( $m^3/h$ ) zu Katalysatorvolumen ( $m^3$ ). Es ist immer eine hohe Raumgeschwindigkeit anzustreben, da dann das Katalysatorvolumen klein gehalten werden kann. Die optimale Raumgeschwindigkeit ist entscheidend von der Reaktionskinetik und einem gleichmäßigen Temperaturgradienten im Reaktor abhängig.

Für großtechnische Anlagen wurde ermittelt, dass bei zu geringem Wasserdampfanteil auch ein Cracken des  $CH_4$  in  $C$  und  $H_2$  möglich ist. Der so entstehende Ruß würde sich im Reaktor absetzen und kann nicht einfach wieder entfernt werden. Um das Cracken zu verhindern, muss mindestens ein  $S/C$  von 3,5 gefahren werden, d. h., je eingesetztem Mol  $CH_4$  werden 3,5 mol  $H_2O$  zugemischt [29].

Die Temperatur im Reformier beeinflusst den Methanumsatz und das Verhältnis von CO zu CO<sub>2</sub> nach der Reformierreaktion (siehe Kapitel 8.1). Neben einem hohen Methanumsatz ist ein geringer Volumenanteil an CO anzustreben, um die nachfolgenden Gasreinigungsprozesse günstig zu gestalten.

Vergleichende Betrachtungen zu Reichgasreaktion, S/C-Verhältnis, Druckeinfluss und Reformertemperatur werden in Kapitel 7.3 und 8.1 behandelt.

Für einen hohen Methan-Umsatz sind Temperaturen zwischen 650 °C und 750 °C im Inneren des Reformierreaktors erforderlich (siehe Kapitel 8.1). Im **Brennraum** herrschen höhere Temperaturen – bis 1.000 °C – für die das Material des Reformierreaktors geeignet sein muss. Hierfür kommen nur hitzebeständige Edelstähle in Frage (siehe Tabelle 6-1). Auf Grund der hohen Temperaturen und nicht vorrangig wegen des Betriebsdruckes oder der mechanischen Belastung ist besonderes Augenmerk auf die Ausführung und Nachbehandlung der Schweißverbindungen zu legen /49/.

Der Verdampfer muss so ausgelegt sein, dass das Prozesswasser vollständig verdampft, sich mit dem Edukt-Erdgas vollständig vermischt und so weit wie möglich auf die Betriebstemperatur des Reformers vorgeheizt wird. Entscheidende Einflussgröße ist der Wärmeübergang vom Brenner-Abgas- zum Eduktgasstrom.

Ein an der TU Bergakademie Freiberg entwickeltes Konzept gestaltet die Eduktgaserwärmung durch einen zwischengeschalteten Konditionierer sehr günstig (siehe Kapitel 8.4.2). Der verwendete Konditionierer ist ein Wirbelzellenwärmeübertrager, in dem die Wärme des Produktgasstromes aus dem Reformier an den Eduktgasstrom aus dem Verdampfer übertragen wird. Der Wärmeübertrager arbeitet sehr effektiv und hat den Vorteil, dass keine Wärmesenke in der Zuleitung zum HT-Shift notwendig ist. Eine unerwünscht hohe Eintrittstemperatur in den HT-Shift kann in gewissen Grenzen durch Erhöhung des S/C-Verhältnisses gesenkt werden. Dadurch wird mehr Wasser verdampft, die Temperatur am Konditionierer-Eintritt sinkt und somit auch die Temperatur des Produktgases am Konditionierer-Austritt (Eintritt in den HT-Shift).



Tabelle 6-1: Eigenschaften von hitzebeständigen Edelstählen /46/

		ferritisch		austenitisch				
Werkstoffbezeichnung		1.4742	1.4762	1.4828	1.4833	1.4835	1.4841	1.4845
Beständigkeits-Grenztemp. in Luft	(°C)	1000	1150	1000	1000	1150	1150	1050
Versprödungsgefahr bei Dauerbetrieb im Temperaturbereich	s-Phasenbildung 600 – 850 °C		stark	leicht			stark 600–950 °C	
	Grobkornbildung über 950 °C	leicht	leicht					
Beständigkeit gegenüber Gasen	schwefelhaltig reduzierend	mittel	groß	gering	gering	gering	sehr gering	sehr gering
	schwefelhaltig oxidierend	sehr groß	sehr groß	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel
	stickstoffhaltig, sauerstoffarm	gering	gering	groß	groß	hoch	groß	groß
	aufkohlend	über 900 °C mittel	über 900 °C mittel	über 900 °C mittel	über 900 °C mittel	mittel	über 900 °C gering	über 900 °C gering

## 6.2 Shift-Konverter und Selektive Oxidation

Für den weiteren CO-Umsatz werden meist zwei Konvertierungs-Stufen, der Hochtemperatur (HT)-Shift und der Tieftemperatur (TT)-Shift, und die Selektive Oxidation (Selox oder Preferential Oxidation – Prox) nachgeschaltet. In den Shift-Stufen wird das CO im Reformat nach der homogenen Wassergasreaktion umgesetzt



und bei der Selektiven Oxidation wird unter Zugabe einer definierten Menge Luft das restliche CO umgewandelt – bei gleichzeitigem Verlust an  $\text{H}_2$ , dessen Höhe von der Selektivität des Katalysators abhängig ist:



Es hat sich erwiesen, dass ein höherer **Wasserdampfanteil** im Reformatgasstrom die Wassergasreaktion in den Shift-Stufen günstig beeinflusst. Entscheidend für den CO-Umsatz

ist außerdem die Temperatur in den Reaktoren, die vom eingesetzten Katalysator abhängig ist (siehe Kapitel 8.2), und auch hier das Katalysatorvolumen bzw. die Raumgeschwindigkeit.

Als **Katalysatorträger** werden hauptsächlich metallische oder keramische Matrix-Träger oder Schüttungen angeboten. Nach Herstellerangaben werden Reaktorabmaße von  $L : B = 3 : 1$  empfohlen. Das erforderliche Katalysatorvolumen ist wiederum abhängig von der optimalen Raumgeschwindigkeit. Für die gleichmäßige Verteilung des Reformatvolumenstromes in den Reaktoren wird bei Verwendung von Matrix-Trägern ein idealer Einströmwinkel von  $7^\circ$  angegeben, der technisch nicht sinnvoll ist, da sich dadurch eine zu große Reaktorlänge ergeben würde. Als technisch annehmbar gilt ein Einströmwinkel von  $30^\circ$  [2].

Wegen der geringeren Temperaturen in den CO-Reinigungsstufen (max.  $400^\circ\text{C}$ ) kommen als Reaktor- und Rohrleitungswerkstoffe z. B. die Edelstähle 1.4301 oder 1.4571 in Frage. Sie sind gegen interkristalline Korrosion beständig bis  $300^\circ\text{C}$  bzw.  $400^\circ\text{C}$  [69]. Aus diesen Materialien ist ein breites Spektrum an Halbzeugen, Bauteilen oder Verschraubungen auf dem Markt erhältlich. Diese Werkstoffe sind sehr gut für Kaltverformungen geeignet, verlangen jedoch durch ihre gegenüber unlegierten Stählen erheblich stärkere Kaltverfestigung entsprechend hohe Umformkräfte. Die beim Schweißen entstehenden Anlauffarben oder Zunderbildungen beeinträchtigen die Korrosionsbeständigkeit. Sie müssen durch Beizen oder Schleifen entfernt werden. Alle Bearbeitungswerkzeuge müssen eisenfrei sein.

## 6.3 Brennstoffzellenreaktion

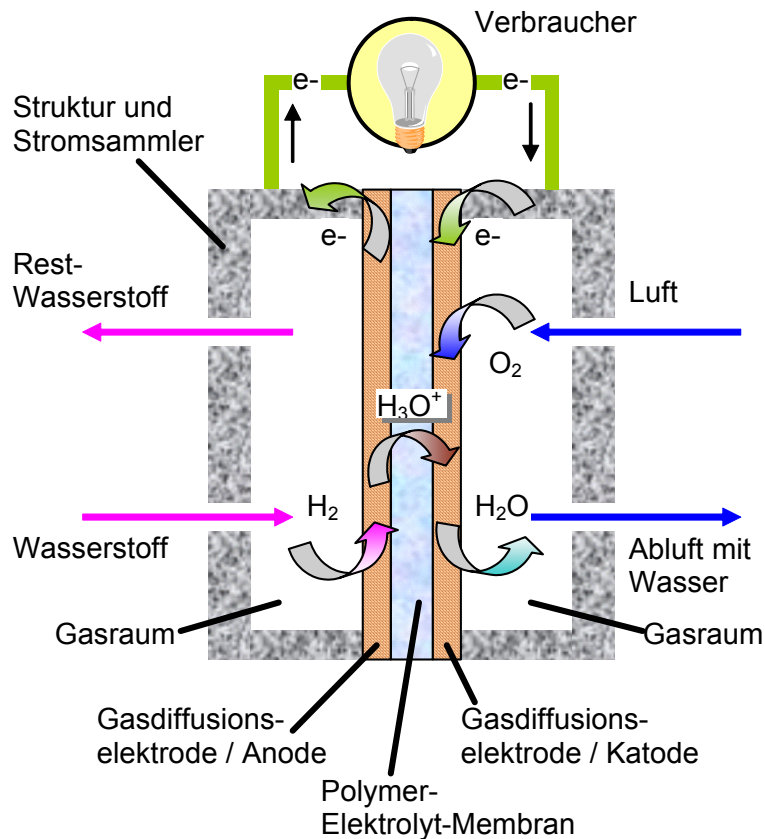
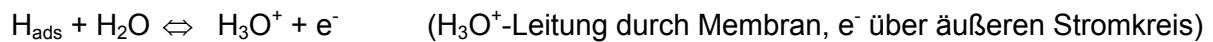
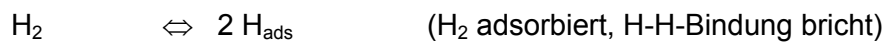


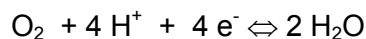
Abb. 6-2. Reaktionsablauf in einer PEM-Brennstoffzelle

An den Elektroden der PEM-Brennstoffzelle laufen die folgenden Reaktionen ab /57/:

Anodische H<sub>2</sub>-Oxidation:



Katodische O<sub>2</sub>-Reduktion:



Gl. 6-6

Für die reagierenden Stoffmengen ergibt sich unter der Annahme eines isotherm-isobaren Reaktionsprozesses innerhalb der Zelle aus den Energiebilanzen nach dem Ersten und Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik die Berechnungsformel zur Ermittlung der bei reversiblen (verlustfreiem) Reaktionsgeschehen gewinnbaren elektrischen Arbeit  $W$  in Form der Definitionsgleichung für die freie molare Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$  (Gibbs'sches Potenzial) /36/:

$$W = \Delta_R G = \Delta_R H - T \Delta_R S$$

Gl. 6-7

In dieser Gleichung gibt der Term  $T \Delta_R S$  die zwangsläufig aus dem Prozess hervorgehende Abwärme an. Der theoretisch maximal erreichbare **Wirkungsgrad** des reversiblen Brennstoffzellen-Prozesses

$$\eta_{\text{rev,theor}} = \frac{\Delta_R G}{\Delta_R H} = 1 - \frac{T \Delta_R S}{\Delta_R H}$$

Gl. 6-8

ist abhängig von der mittleren Reaktionstemperatur und wird häufig dem Wirkungsgrad eines Carnot-Prozesses (Gl. 2-1) bei gleicher mittlerer Temperatur der Wärmezufuhr gegenübergestellt, um das höhere theoretische Potenzial von Brennstoffzellen gegenüber klassischen Kraftwerksprozessen unterhalb einer Prozesstemperatur von ca. 1.100 K zu illustrieren /36/. Der theoretisch mögliche elektrochemische Wirkungsgrad beträgt somit 0,83 bei 25 °C und 0,80 bei 90 °C (Wasser als Dampf).

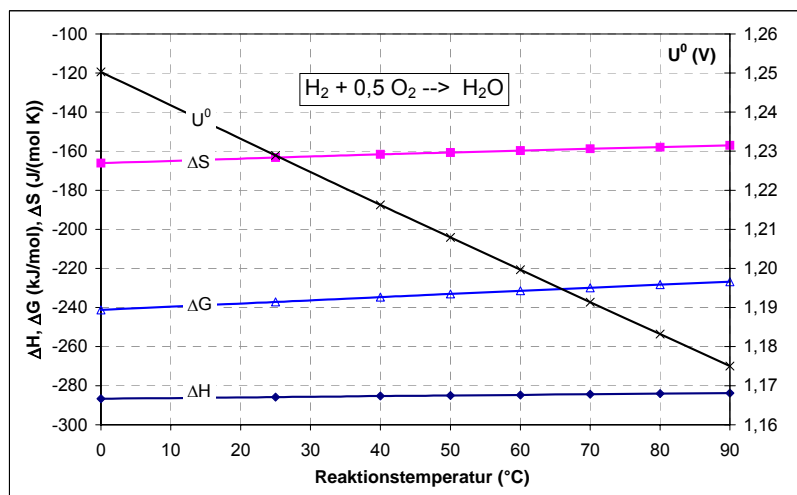


Abb. 6-3: Änderung von Enthalpie, Entropie und freier molarer Reaktionsenthalpie sowie reversible Zellspannung  $U^0$  der  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Reaktion in Abhängigkeit von der Stacktemperatur

Mit Hilfe der Faraday-Konstante  $F$  und des stöchiometrischen Koeffizienten der in den Teilreaktionen aufgenommenen bzw. abgegebenen Elektronen  $z_e$  kann der Zusammenhang zwischen der reversiblen **Zellspannung**  $U^0$  und der freien molaren Reaktionsenthalpie hergestellt werden:

$$U^0 = \frac{|\Delta_R G|}{z_e \cdot F} \quad \text{in V} \quad \text{Gl. 6-9}$$

Die elektrische **Ladung**  $L_{H_2}$  je Stoffmenge  $n_{H_2}$  bzw. die mögliche **Stromstärke**  $I$  (berechnet aus dem reagierenden Molenstrom  $\dot{V}_{H_2}$ ) ergeben sich aus:

$$L_{H_2} = z_e \cdot n_{H_2} \cdot F \quad \text{in As} \quad \text{Gl. 6-10}$$

$$I = z_e \cdot \dot{V}_{H_2} \cdot F = 2 \cdot \dot{V}_{H_2} \cdot F \quad \text{in A} \quad \text{Gl. 6-11}$$

Für die  $H_2/O_2$ -Reaktion beträgt die freie molare Reaktionsenthalpie unter Standardbedingungen  $\Delta_R G_S = -237,15 \text{ kJ/mol}$ , was einem Standardpotenzial von  $U^0 = 1,229 \text{ V}$  entspricht. Im realen Betrieb sind die reagierenden Komponenten allerdings Bestandteile von Stoffgemischen. Deshalb unterscheiden sich die in ausgeführten Brennstoffzellen-Anlagen maximal gewinnbare **Reaktionsarbeit** sowie die Leerlaufspannung von den theoretischen Größen auf Grund

- der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Zustandsgrößen
- der Zuführung der Ausgangsstoffe in Form von Gemischkomponenten und
- der prinzipbedingten Begrenzung des Brennstoff-Nutzungsgrades und der Einflüsse des Sauerstoff-Überschusses /36/

Durch die Zuführung der Edukte als Bestandteile von Gasgemischen wird der Stoffübergang der reagierenden Komponenten an bzw. in die Elektroden beeinflusst. Es kann stets nur ein Teil des zugeführten Brennstoffes für die Zellreaktionen genutzt werden, wobei der Brennstoffumsatz als ein Gütekriterium zur technischen Bewertung von Brennstoffzellen anzusehen ist (Standardwerte liegen derzeit bei ca. 80 %) /36/. In PEMFC verringert sich allein durch Zuführung von Luft anstelle von reinem Sauerstoff (mit einer Stöchiometrie  $B = 1$ ) die maximal gewinnbare Reaktionsarbeit um 2 bis 4 kJ/mol, was einem Absinken der reversiblen Zellspannung um ca. 10,4 bis 20,7 mV entspricht. Die Verwendung von Reformat mit einer molaren Wasserstoffkonzentration von z. B. 70 % anstelle von Wasserstoff führt darüber hinaus zu einer weiteren Abnahme der reversiblen Reaktionsarbeit um ca. 0,9 bis 1,2 kJ/mol (ca. 4,7 bis 6,2 mV) /36/. Mit einem überstöchiometrischen Wasserstoff-/Sauerstoff-Verhältnis kann der Betrag der gewinnbaren Reaktionsarbeit erhöht werden.

Die bisher genannten Zusammenhänge definieren die grundsätzlichen **Randbedingungen** zur Auslegung einer PEM-Brennstoffzelle, wie sie auch den Berechnungen in Kapitel 7 und 8 zugrunde gelegt werden. Bei diesen Berechnungen werden die in realen Brennstoffzellen auftretenden lastabhängigen kinetischen Verluste nicht beachtet, da sie in hohem Maße durch die verwendeten Materialien, die Struktur und Geometrie sowie durch die Fertigungsqualität beeinflusst werden. Die genaue Beschreibung und Modifikation der Reaktionsabläufe und Transportvorgänge in Brennstoffzellen ist in weiten Teilen noch Gegenstand der Grundlagenforschung /36/.

Die im realen Brennstoffzellenprozess unter Last gewinnbare Reaktionsarbeit ist kleiner als die reversible Reaktionsarbeit durch

- Aktivierungsverluste
- ohmsche Verluste auf Grund des elektrischen Eigenwiderstandes der Zellen und
- Konzentrationsverluste

In /36/ wird ermittelt, dass in PEMFC bei einer Zellspannung von  $U_z = 0,6 \text{ V}$  etwa 51 % der Brennstoffexergie in elektrische Arbeit umgewandelt werden können. Der Rest wird in Form von Niedertemperaturwärme aus der Brennstoffzelle abgeführt und kann zu Heizzwecken oder zur Kälteerzeugung genutzt werden.

## 7 Methodik der Auslegung

### 7.1 Vorgehensweise

Zunächst werden die erforderlichen Volumenströme ermittelt, die zur Erzeugung einer bestimmten elektrischen Leistung notwendig sind. Bestimmende Größe ist dabei der Bedarf an Wasserstoff, auf den sich alle anderen Einsatzstoffmengen beziehen lassen. Dabei werden für Erdgas zur Dosierung des Eduktgasvolumenstromes Korrekturfaktoren ermittelt, um eine in der Praxis durchführbare Volumenstromregelung an die theoretischen Berechnungen anzupassen. (Kapitel 7.2)

Der **Wasserstoffgehalt des Reformats** ergibt sich nach Berechnung folgender Prozessstufen:

- **Reformer:** Eduktgaszusammensetzung, Methanumsatz  $\alpha$  und CO-Umsatz  $\beta$  bestimmen die Reformatgaszusammensetzung nach der Reformierstufe
  - Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur ( $K_p = f(T_R)$ ), berechnet aus den Werten für die Reaktionsenthalpie- und -entropiegrößen (siehe Kapitel 7.3 und 10.2)
  - Ermittlung von Methanumsatz  $\alpha$  und CO-Umsatz  $\beta$  für verschiedene Eduktgase in Abhängigkeit von den Gleichgewichtskonstanten und den Betriebsparametern mit Variation des Wasserdampfgehaltes und Betriebsdruckes (Kapitel 8.1, 10.3 und 10.4)
- **Shift:** CO-Umsatz  $\beta_{Sh}$  bei der homogenen Wassergasreaktion in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Wasserdampfgehalt, die Wasserstoffausbeute wird erhöht (Kapitel 8.2)
- **Selox:** Umsetzung des gesamten CO zu  $CO_2$ , Luftüberschuss reduziert den Wasserstoffmolenstrom (Kapitel 8.3)

Mit diesen Berechnungsschritten wird der erforderliche Molenstrom an Eduktgas und Prozesswasser am Eintritt in den Reformer durch Iteration ermittelt, so dass sich der erforderliche Wasserstoffmolenstrom am Eintritt in den Stack ergibt.

Aus diesen Berechnungen werden als Grundlage für die Auslegung von Komponenten folgende Werte ermittelt und als Approximationen in Abhängigkeit von den Prozessparametern dargestellt (Kapitel 10.6):

- erforderliche **Molenströme** an Eduktgas, Prozesswasser, Stackluft und Brenner-Erdgas
- Molenströme an Reformat je Reaktionsstufe, Prozessgas und Prozessluft nach Stack, Abgas aus den Prozessgasen und dem Brenner-Erdgas

- **Stoffwerte** dieser Molenströme: scheinbare Molmasse, molare Gaskonstante, molare Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit, Viskosität

Außerdem werden vereinfachte Formeln zur Ermittlung folgender Werte aufgestellt

- für den Reformer (Kapitel 8.1):
  - mittlere Reformertemperatur bei bekanntem CH<sub>4</sub>-Anteil im Produktgas
  - erforderlicher Wärmeeintrag für Verdampfung, Erwärmung und Reformierreaktion aus den Enthalpiegrößen
- für Shift und Selox (Kapitel 8.2 und 8.3):
  - frei werdende Wärmemenge je umgesetzttem Anteil an CO
- nach Selox (Kapitel 8.4.1): Taupunkt des Reformats
- nach Stack (Kapitel 8.4.2):
  - Molenströme an CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>
  - Heizwert des Prozessgases
  - Zusammensetzung der Prozessluft
- für den Brenner (Kapitel 8.4.2):
  - erforderlicher Erdgas-Molenstrom zur Erzeugung der Prozesswärme mit Hilfe der Variablen E als Wärmeübergangswirkungsgrad an Reformer und Verdampfer
  - nutzbarer Enthalpiestrom zur Erwärmung der Edukte bei Einbindung eines Konditionierers
- für den Abgasweg (Kapitel 8.4.3):
  - Abgasmolenstrom
  - Wasserdampfmolenstrom im Abgas
- für die Gesamtanlage (Kapitel 8.4.4 und 8.5):
  - Prozesswasserbilanz
  - elektrischer Wirkungsgrad der Teilsysteme Reformer und Brennstoffzellenstack
  - theoretisch maximal erreichbarer elektrischer Gesamtwirkungsgrad
  - Molenstrom an CO<sub>2</sub> im Abgas in Abhängigkeit von den Reformierbedingungen

Diese vereinfachten Formeln werden durch Variation von **Parametern** ermittelt und gelten in den angegebenen Bereichen (Tabelle 7-1). Hierbei sind die Stöchiometrien H, B und L jeweils die Verhältnisse aus tatsächlich zugeführten Stoffmengen zu stöchiometrisch für die jeweiligen Reaktionen oder Umsätze notwendigen Stoffmengen (in der Literatur mitunter

bezeichnet als  $\lambda$ ): 
$$N = \frac{n}{n_{\text{stöch,min}}} \quad \text{Gl. 7-1}$$



Tabelle 7-1: Bereiche der Parameter-Variationen (\*Rechnung mit Dezimalzahlen: 5 % = 0,05)

Varierte Größe	Kurzzeichen	Einheit	im Bereich
elektrische Brennstoffzellen-Leistung	P	kW	1 – 10
Betriebsüberdruck	D	mbar	0 – 500
Rest-Methangehalt nach der Reformierung (tr)*	C	Vol%	0,5 – 5
CO-Gehalt nach Shift (tr)*	G	Vol%	0,2 – 1
S/EG-Verhältnis bzw. S/C-Verhältnis	S' bzw. S	-	3 – 6
Luftüberschuss Selox bezogen auf 0,5 Vol% CO im trockenen Reformat am Eintritt	L	-	2 – 6
stöch. Wasserstoffüberschuss für Stackbetrieb	H	-	1 – 2
stöch. Luftüberschuss für Stackbetrieb	B	-	1 – 3
Verhältnis B:H		-	1,3 – 2,1
Wärmeübergangswirkungsgrad Abgas zu Reformer/Verdampfer	E		0,5 – 1

Für eine bessere Lesbarkeit der vereinfachten Formeln wird der Molenstrom an Eduktmethan ersetzt durch die **Variable R**:  $\dot{V}_{\text{CH}_4, \text{Ref}} = R$  in  $\frac{\text{mol}}{\text{h}}$  Gl. 7-2

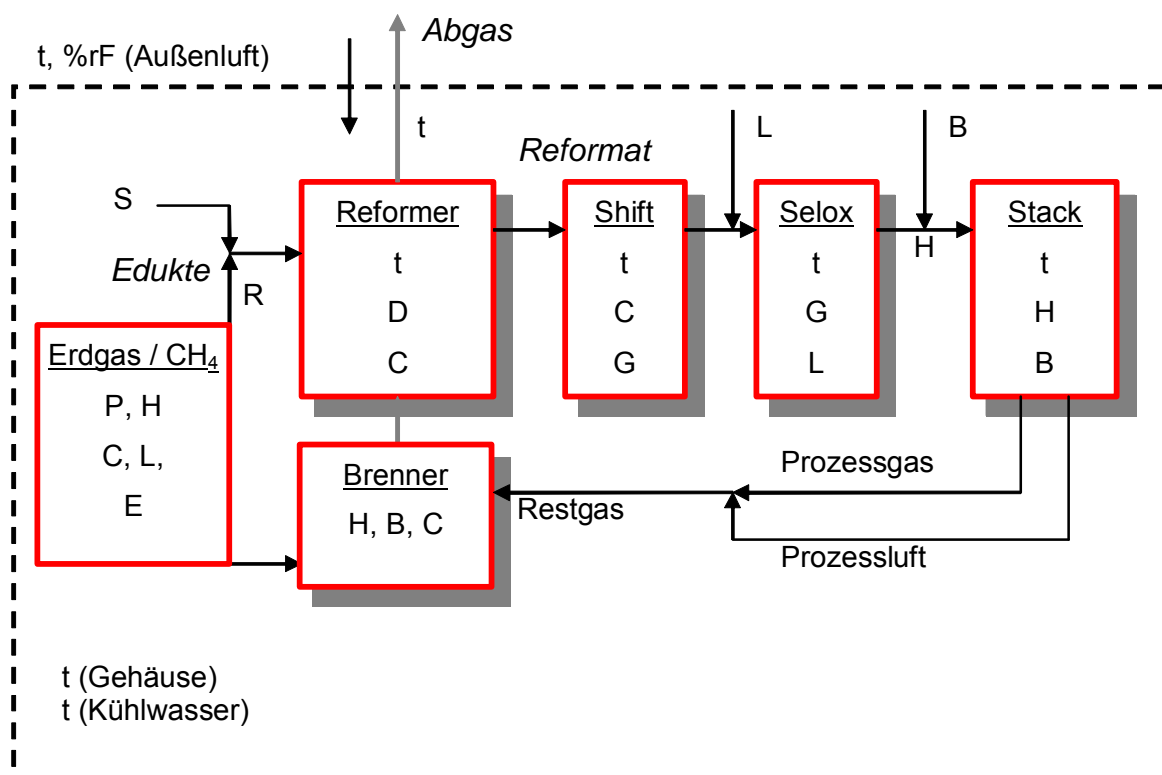


Abb. 7-1: Haupteinflussfaktoren in den einzelnen Prozessschritten

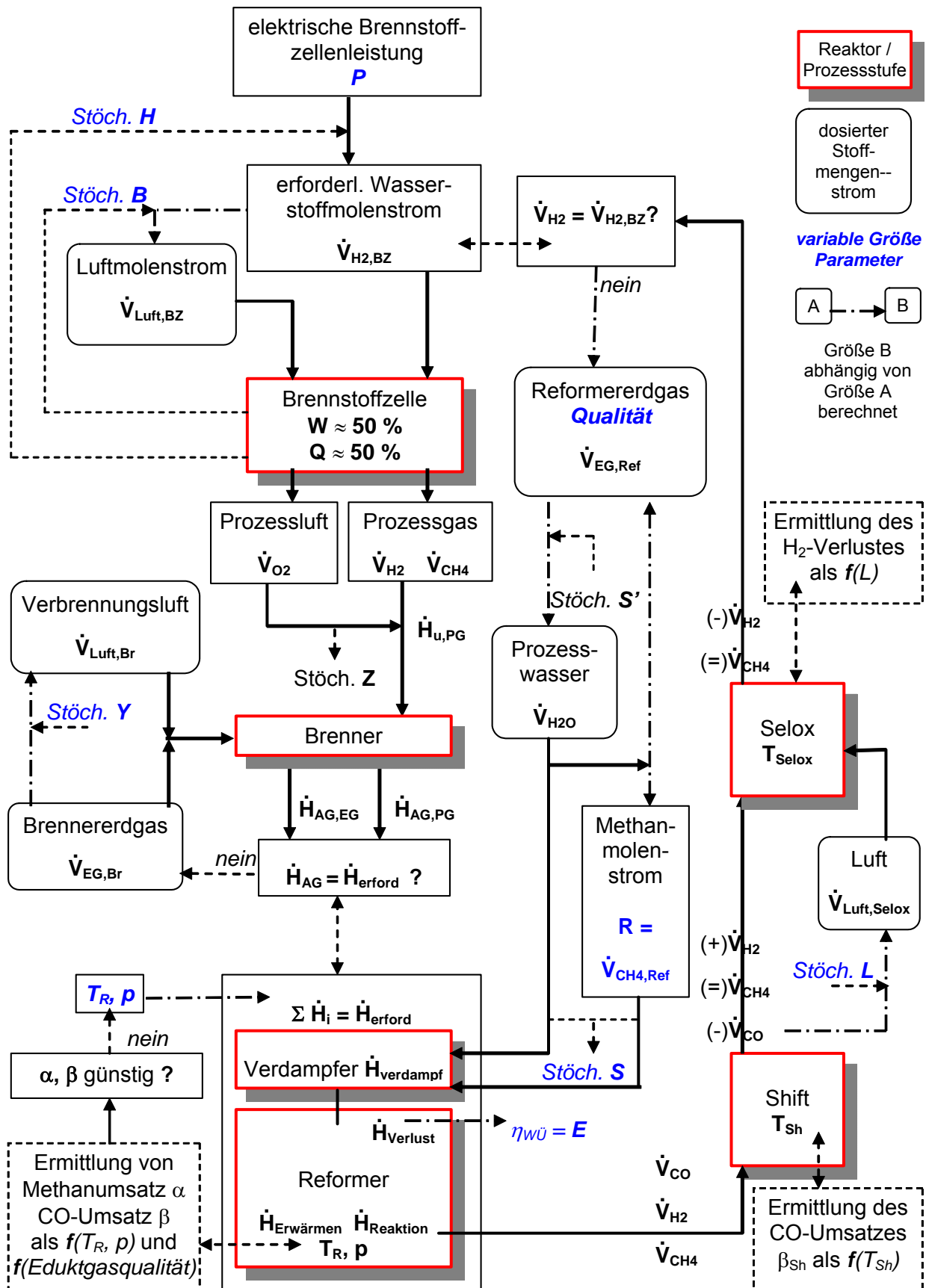


Abb. 7-2: Berechnungsschema zur Methodik der Auslegung

## 7.2 Ermittlung der Edukt-Volumenströme

Wie in Kapitel 6.3 beschrieben, errechnet sich die von einer Brennstoffzelle abgegebene **elektrische Leistung P** mit Gl. 6-11 aus:

$$P = U \cdot I = 2 \cdot \dot{V}_{\text{H}_2, \text{BZ}} \cdot F \cdot U \quad \text{in VA} \quad \text{Gl. 7-3}$$

Daraus kann der **Wasserstoffmolenstrom** errechnet werden, der für die Erzeugung einer elektrischen Leistung erforderlich ist. Beim Einsatz von reinem Wasserstoff könnte eine Brennstoffzelle im Dead-End-Betrieb gefahren werden, wobei der der Brennstoffzelle zugeführte Wasserstoff komplett verbraucht wird (**Stöchiometrie H=1**). Da im Reformatvolumenstrom auch inerte Gase mitgeführt werden, muss mit einem gewissen Wasserstoffüberschuss (Stöchiometrie  $H > 1$ , abhängig vom Zelldesign) gefahren werden, so dass sich der erforderliche Wasserstoffmolenstrom mit Gl. 7-3 errechnet aus:

$$\dot{V}_{\text{H}_2, \text{BZ}} = \frac{P \cdot H}{2 F U} \quad \text{in } \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad \text{Gl. 7-4}$$

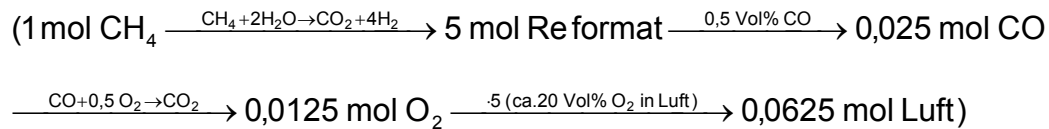
Ein Stack wird meist für einen Wirkungsgrad von 50 % bei Nennlast ausgelegt, was einer **Zellspannung  $U_z$**  von 0,615 V entspricht [4]. Für den stöchiometrischen Umsatz von einem Mol Wasserstoff werden 0,5 Mol Sauerstoff bzw. ca. 2,5 Mol Luft benötigt (**Luft-Stöchiometrie B=1**). Auch die Luft wird meist mit einem höheren Volumenstrom zugeführt (Stöchiometrie  $B > 1$ ). Die erforderlichen Wasserstoff- bzw. Luftmolenströme zur Versorgung der Brennstoffzelle ergeben sich damit aus Gl. 7-4:

$$\dot{V}_{\text{H}_2, \text{BZ}} = \frac{P \cdot H}{2 F U_z} = 30,33 \frac{\text{mol}}{\text{h kW}} \cdot H \cdot P \quad \text{in } \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad \text{Gl. 7-5}$$

$$\dot{V}_{\text{Luft}, \text{BZ}} = \frac{0,5}{0,21} \frac{\text{B}}{\text{H}} \cdot \dot{V}_{\text{H}_2, \text{BZ}} = 72,21 \frac{\text{mol}}{\text{h kW}} \cdot B \cdot P \quad \text{in } \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad \text{Gl. 7-6}$$

Die zur Erzeugung der erforderlichen Wasserstoffmenge erforderliche Menge R an Methan ist abhängig vom Rest-Methangehalt nach Reformer, da sich damit der Wasserstoffanteil im Produktgas ändert, und von der in der Selox zugeführten Menge Luft, da dabei eine geringe Menge Wasserstoff wieder zu Wasser umgesetzt wird.

Für die Berechnung des in der **Selox** einzusetzenden Luftmolenstromes empfiehlt sich aus messtechnischen Gründen, einen 100%igen Methanumsatz im Reformer und einen in der Praxis üblichen Rest-CO-Gehalt nach Shift von 0,5 Vol% im trockenen Reformat anzunehmen, daraus den stöchiometrischen Luftbedarf ( $L=1$ ) überschlägig zu ermitteln und mit dem **Luftüberschuss** ( $L > 1$ ) zu multiplizieren (siehe auch Kapitel 8.3):



$$\dot{V}_{\text{Luft, Selox}} = 0,0625 R \cdot L \quad \text{in } \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad \text{Gl. 7-7}$$

Die einzusetzende Menge  $R$  an  $\text{CH}_4$  und davon abhängig die zu dosierende Menge Wasser gemäß des S/C-Verhältnisses  $S$  zur Erzeugung des erforderlichen Wasserstoffmolenstromes wurden approximativ ermittelt und lassen sich abhängig von  $C$  und  $L$  berechnen mit:

$$R = \dot{V}_{\text{H}_2, \text{BZ}} [(0,083 L + 2,04) C^2 + (0,016 L + 1,14) C + 0,0017 L + 0,25] \frac{\text{mol}}{\text{mol}_{\text{H}_2}} \quad \text{Gl. 7-8}$$

$$\dot{V}_{\text{H}_2\text{O, Prozess}} = R \cdot S \quad \text{jeweils in } \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad \text{Gl. 7-9}$$

Die **Variable  $R$**  ( $R = \dot{V}_{\text{CH}_4, \text{Ref}}$ ) gibt den Molenstrom Methan an, der zur Erzeugung des von der Brennstoffzelle benötigten Molenstromes an Wasserstoff erforderlich ist. Bei Einsatz von reinem **Methan** kann aus Gl. 7-8 mit der erforderlichen Wasserstoffmenge aus Gl. 7-5 sofort der Eduktmolenstrom  $R$  an  $\text{CH}_4$  errechnet werden, der dem Prozess zugeführt werden muss.

Bei Verwendung von **Erdgas** müssen für die Dosierung des Eduktgases und des Prozesswassers weitere Überlegungen angestellt werden, da unterschiedlich hohe Anteile an anderen Kohlenwasserstoffen im Eduktgas enthalten sind, die bei der so genannten Reichgasreaktion erst zu Methan umgesetzt werden und dabei Prozesswasser verbrauchen. Die Variable  $R$  entspricht dann dem **Methanäquivalent** nach der **Reichgasreaktion**. (Kapitel 10.3)

Zur exakten Bestimmung der Eduktgasmenge müssten sämtliche im Erdgas enthaltenen Bestandteile bekannt sein, die in der so genannten Reichgasreaktion (Sonderfall der katalytischen Spaltvergasung) bei ca. 550 °C zu Methan und  $\text{CO}_2$  umgewandelt werden. In der Praxis unterliegt die Zusammensetzung des Erdgases naturbedingten Schwankungen, so dass die vom Gasversorger angegebenen Erdgaszusammensetzungen nur Mittelwerte darstellen. Somit kann eine **Eduktgasdosierung** in der Praxis auch nur annähernd genau sein. Um die Abweichungen von theoretischen Werten zu praxisnahen Umsätzen abzuschätzen, werden in Kapitel 8.1 die Einflüsse der Erdgaszusammensetzung auf die Umsätze bei der Reformierreaktion betrachtet. Dabei werden die Zusammensetzungen der Grenzgase nach DIN EN 437 und eine typische Erdgasanalyse (Tabelle 7-2) zugrunde gelegt und es wird angenommen, dass die Zusammensetzung eines Erdgases  $E$  im Bereich dieser Werte schwanken kann (siehe auch Kapitel 5.1).

Prämissen zur Ermittlung der Korrekturfaktoren für Eduktgas- und Prozesswasserdosierung bei Einsatz von Erdgas statt reinem Methan:

- Eine Volumenstrom- oder Massenstromregelung des Edukt-Erdgases – üblicherweise auf Basis der spezifischen Wärmekapazitäten – misst die Summe der enthaltenen Kohlenwasserstoffe, da deren spezifische Wärmekapazitäten nur unwesentlich verschieden sind (z. B. 2,2 kJ/(kg K) für CH<sub>4</sub> und 1,56 kJ/(kg K) für C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>).
- Für das Grenzgas G222 ist der Anteil an CH<sub>4</sub> mess- und regelbar, da sich die spezifische Wärmekapazität von H<sub>2</sub> (14,3 kJ/(kg K)) deutlich von der des Methans unterscheidet.
- Für das Grenzgas G21 und für Erdgas VNo wird zur Volumenstromregelung des Prozesswassers das theoretische S/C-Verhältnis S ersetzt durch das Verhältnis von Wasserdampf zu Kohlenwasserstoffen im Erdgas S/EG-Verhältnis S'. Für Methan und das Grenzgas G222 stimmen S und S' überein.

Tabelle 7-2: Zusammensetzung der Grenzgase nach DIN EN 437 und eine typische Erdgaszusammensetzung für Verbundgas Nord (VNo) vom 07.01.2006

Vol%	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6+</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
G20	100								
G21	87		13						
G222	77								23
VNo	89,63	5,52	1,08	0,25	0,04	0,03	1,06	2,4	0,0

Erläuterungen zu **Reichgasreaktion** und Methanäquivalent **siehe Kapitel 10.3.**

Da die nach Gl. 7-8 errechnete Variable R das Methanäquivalent darstellt, ist die o. e. Volumenstromdosierung der Eduktgase G21 und VNo zu korrigieren – je höher der Methananteil und je geringer der Anteil an anderen Kohlenwasserstoffen ist, desto mehr nähert sich der **Korrekturfaktor** dem Wert 1. Die durch eine Volumen- oder Massenstromregelung mit o. g. Prämissen zu dosierende Mengen R' an Eduktgas und S' an Prozesswasser werden angenähert berechnet mit den Formeln (y<sub>i</sub> ist der Raumanteile des Einzelgases, k und d sind der Faktoren aus der Reichgasreaktion, siehe Kapitel 10.3):

$$R' = \frac{R}{y_{\text{CH}_4} + \sum k_i \cdot y_{\text{C}_m\text{H}_{2n}}} \quad \text{in } \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad \text{Gl. 7-10}$$

$$\dot{V}_{\text{H}_2\text{O, Prozess}} = R' \cdot S' = R' \cdot \left[ S \left( y_{\text{CH}_4} + \sum k_i \cdot y_{\text{C}_m\text{H}_{2n}} \right) + \sum d_i \cdot y_{\text{C}_m\text{H}_{2n}} \right] \quad \text{in } \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad \text{Gl. 7-11}$$

Für G21 und VNo ergeben sich somit die folgenden Faktoren

$$R'_{G21} = \frac{R}{0,87 + 2,5 \cdot 0,13} = 0,837 \cdot R \quad \text{in } \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad \text{Gl. 7-12}$$

$$R'_{VNo} = 0,97 \cdot R \quad \text{in } \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad \text{Gl. 7-13}$$

$$\dot{V}_{H_2O, \text{Prozess}, G21} = R'_{G21} \cdot [S(0,87 + 2,5 \cdot 0,13) + 0,13] = R'_{G21} \cdot (1,195 S + 0,13) \quad \text{in } \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad \text{Gl. 7-14}$$

$$\dot{V}_{H_2O, \text{Prozess}, VNo} = R'_{VNo} \cdot (1,07 S + 0,044) \quad \text{in } \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad \text{Gl. 7-15}$$

Der im Grenzgas G222 enthaltene Anteil Wasserstoff ändert den einzusetzenden Eduktgasstrom R an CH<sub>4</sub> im Verhältnis der Raumanteile

$$R'_{G222} = \frac{R}{1 + \frac{y_{H_2}}{4 y_{CH_4}}} = 0,93 R \quad \text{in } \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad \text{Gl. 7-16}$$

#### Beispielrechnung für G21:

Gesucht ist die zu dosierende Menge an G21 bzw. VNo (gemäß Tabelle 7-2) um eine Leistung von  $P_{el} = 1 \text{ kW}$  mit einem Wasserstoff-Überschuss  $H = 1,2$  zu erzeugen. Im Reformat seien noch 3 Vol% Rest-Methan enthalten ( $C = 0,03$  bzw. 3 %), in der Selox wird Luft mit einem Überschuss  $L = 5$  zudosiert, das S/C-Verhältnis soll  $S = 4$  betragen.

$$\text{Gl. 7-5:} \quad \dot{V}_{H_2, BZ} = 36,4 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad (\text{benötigter Wasserstoffmolenstrom})$$

$$\text{Gl. 7-8:} \quad R = 10,8 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad (\text{erforderlicher Methanmolenstrom})$$

$$\text{Gl. 7-12:} \quad R'_{G21} = 9,04 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad (\text{zu dosierender Molenstrom an G21})$$

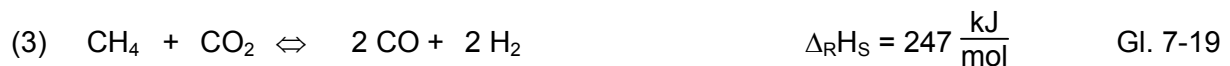
$$\text{Gl. 7-14:} \quad \dot{V}_{H_2O, \text{Prozess}} = 44,4 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad (\text{zu dosierender Molenstrom an Prozesswasser})$$

$$S'_{G21} = 4,9 \quad (\text{S/EG; Faktor für Dosierung des Prozesswassers})$$

Es sind  $9,04 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$  des Grenzgas G21 mit einem S/EG-Verhältnis  $S' = 4,9$  zu reformieren, um die geforderten Bedingungen zu erfüllen. Für VNo ergäbe sich analog ein zu reformierender Molenstrom von  $10,5 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$  mit einem  $S' = 4,32$  und dementsprechend einer Prozesswasserdosierung von  $45,4 \frac{\text{mol}}{\text{h}} = 816 \frac{\text{ml}}{\text{h}}$ .

### 7.3 Reformierreaktionen, Gleichgewichtskonstanten

Bei der Dampfreformierung von Methan laufen gleichzeitig drei **Hauptreaktionen** ab, die ihre Gleichgewichtslage gegenseitig beeinflussen /30/:



Durch Bestimmung der Enthalpie- und Entropiewerte der Reaktionspartner bei der jeweiligen Reaktionstemperatur  $T_R$  lassen sich die **Gleichgewichtskonstanten** der Reaktionen thermodynamisch berechnen und man erhält die Gleichgewichtskonstanten (Abb. 7-3):

$$\ln K_{p,1} = -\frac{\Delta_R G_1}{R_a \cdot T_R} = -\frac{\Delta_R H_1 - T_R \cdot \Delta_R S_1}{R_a \cdot T_R} \quad (\text{analog für } K_{p,2} \text{ und } K_{p,3}) \quad \text{Gl. 7-20}$$

Zur Vorgehensweise bei der Bestimmung der **Enthalpie- und Entropiewerte siehe Kapitel 10.2.**

In Abb. 7-3 ist zu erkennen, dass mit steigender Temperatur der Methanumsatz höher wird, der Umsatz von CO zu CO<sub>2</sub> jedoch abnimmt. Ab Temperaturen über 750 °C wird das Gleichgewicht stärker in Richtung CO-Bildung verschoben, was sich ungünstig auf die nachfolgenden Reaktionsstufen auswirkt. Günstig ist dagegen, wenn die homogene Wassergasreaktion bereits im Reformier zu einer Reduktion des CO-Gehaltes führt. Damit ergeben sich sinnvolle **Arbeitstemperaturen** für den Reformier zwischen **600 und 750 °C**.

Mit diesen ermittelten Gleichgewichtskonstanten können der Methanumsatz  $\alpha$  und der CO-Umsatz  $\beta$  der Reformierstufe (Kapitel 8.1) und der Umsatz der homogenen Wassergasreaktion in den Shift-Stufen (Kapitel 8.2) ermittelt werden. Diese Umsätze werden bestimmt durch die Zusammensetzung des Eduktgases, die Betriebstemperatur und den Betriebsdruck sowie die Konzentration der Ausgangsstoffe, die durch ihre Partialdrücke auf die Gleichgewichtslage Einfluss nehmen.

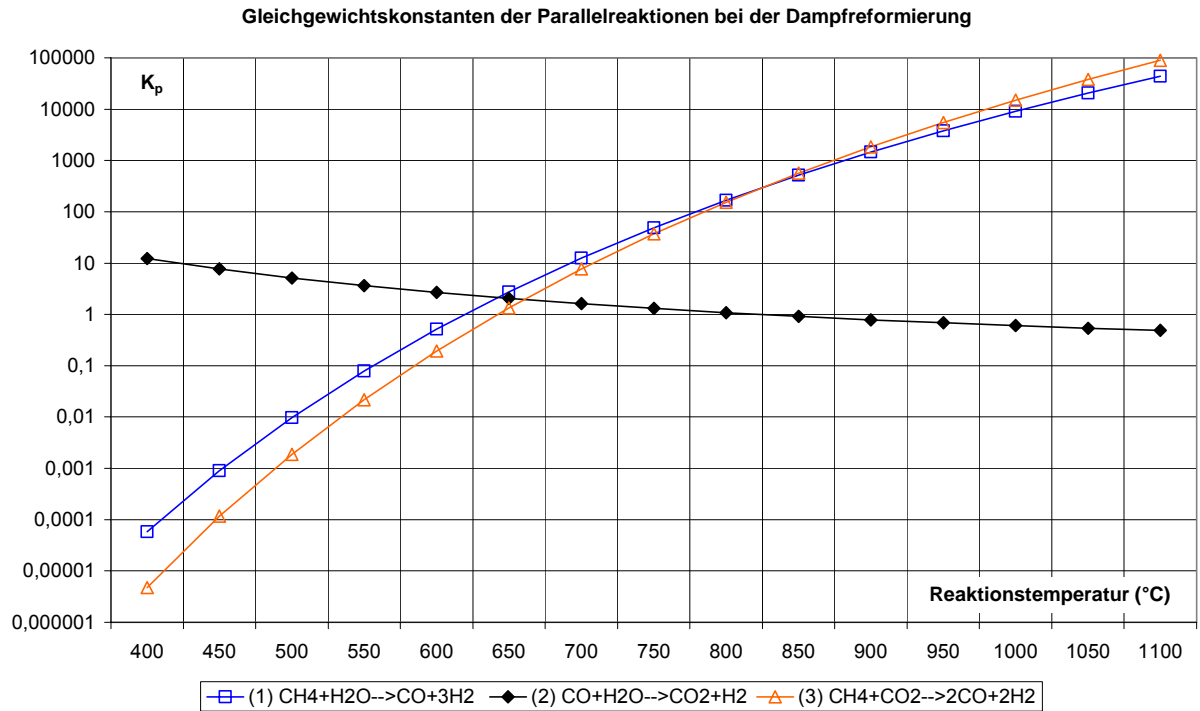


Abb. 7-3: Gleichgewichtskonstanten  $K_{p,i}$  der Parallelreaktionen bei der Dampfreformierung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur



## 8 Analyse der Einflussfaktoren auf bestimmte Prozessstufen

### 8.1 Einflüsse auf die Reformierreaktion

Zunächst wurden mit den Formeln aus Kapitel 10.4 die Werte für den **Methanumsatz**  $\alpha$  und **CO-Umsatz**  $\beta$  für einen drucklosen Betrieb und  $S' = 4$ , dann für einen Betriebsüberdruck  $p = 500$  mbar und  $S' = 4$  bzw. 6 unter Beachtung der Reichgasreaktion für die Grenzgas und Erdgas VNo (Tabelle 7-2) ermittelt und in Abb. 8-1 bzw. Abb. 8-2 gegenübergestellt.

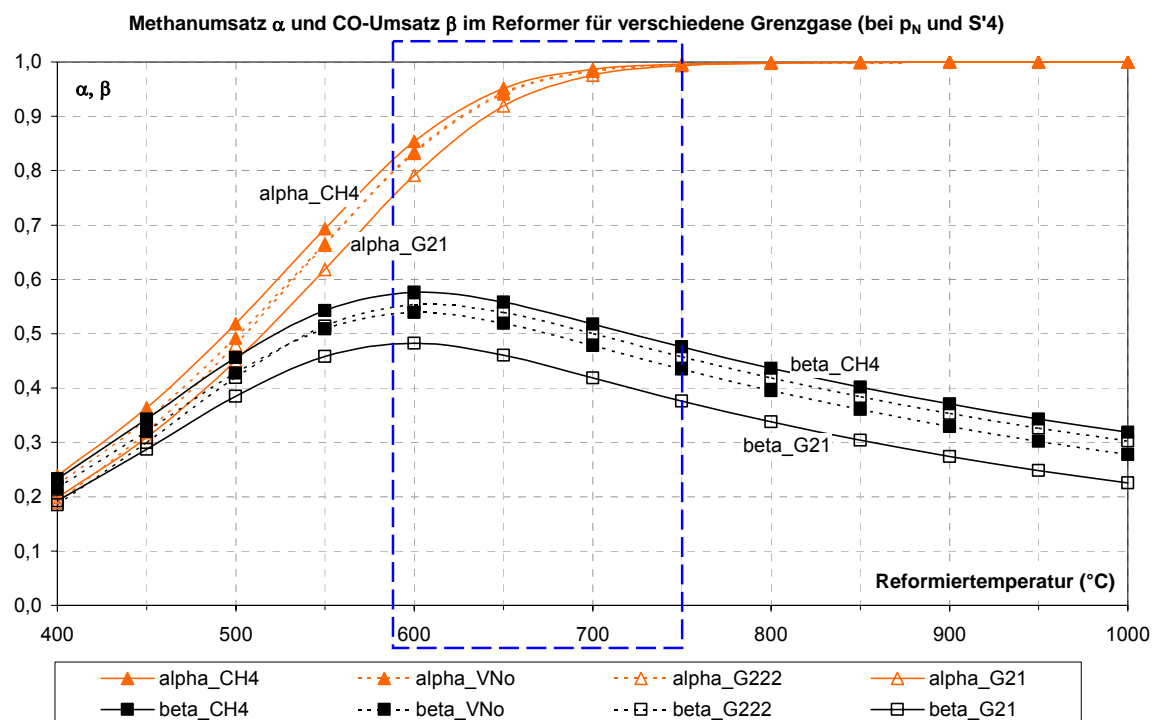


Abb. 8-1: Reformierumsätze für Erdgas VNo bzw. Grenzgas nach Tabelle 7-2 bei  $p_N$  ( $D=0$ ) und  $S' = 4$  in Abhängigkeit von der Reformiertemperatur

Die größten Abweichungen gegenüber dem Umsatz von reinem Methan treten beim Grenzgas G21 auf – im angestrebten Temperaturbereich für  $\alpha$  7 % bei 600 °C und für  $\beta$  21 % bei 750 °C. Hauptursache ist der durch die Reichgasreaktion des Propans verringerte Wasserdampfanteil, der dann für den Methanumsatz noch zur Verfügung steht. Durch eine angepasste Prozesswasserdosierung könnten die Umsätze von Methan und CO erhöht werden. Die inerten Begleitgase wie  $CO_2$  oder  $N_2$  spielen für die Umsätze eine eher untergeordnete Rolle. Die Werte für ein reales Erdgas wie VNo liegen zwischen denen von  $CH_4$  und G21 – je höher der Methananteil ist, desto mehr nähern sich die Werte den theoretischen Umsätzen von  $CH_4$ .

Werden die Reaktionen bei verschiedenen Drücken  $D$  und unterschiedlichen Wasserdampfdosierungen  $S'$  betrachtet (Abb. 8-2), ergibt sich ein erheblicher Einfluss dieser Parameter auf die theoretischen Gleichgewichtsumsätze.

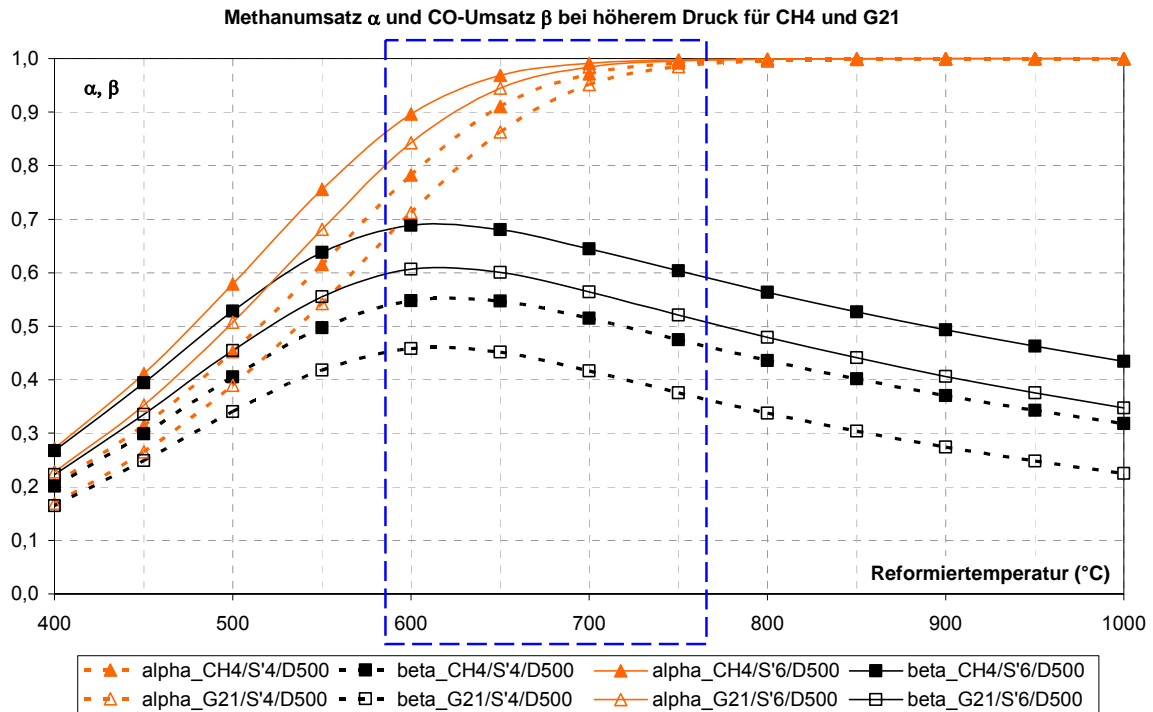


Abb. 8-2: Methanumsatz  $\alpha$  und CO-Umsatz  $\beta$  bei der Reformierreaktion von  $\text{CH}_4$  bzw. G21 bei einem Betriebsüberdruck  $p = 500$  mbar ( $D=500$ ) und  $S' = 4$  bzw. 6 in Abhängigkeit von der Reformiertemperatur

Zur Wichtung der Parametereinflüsse wurden die Umsätze bei der Reformierung von reinem Methan und von G21 bei Variation des  $S'/EG$ -Verhältnisses  $S'$  und des Betriebsüberdruckes  $D$  errechnet. Als Bezugswerte für die Wichtung wurden die Umsätze bei der Reformierung von  $\text{CH}_4$  bei  $S' = 4$  und  $D = 0$  festgelegt und die **Abweichungen** der ermittelten Umsätze bei den variierten Betriebsbedingungen darauf bezogen (Abb. 8-3 und Abb. 8-4). Somit ergeben sich im Parameter-Bereich die größten Abweichungen beim Methanumsatz  $\alpha$  durch Variation von  $S'$ ; die Abweichungen infolge der Eduktgaszusammensetzung und des Betriebsüberdruckes sind demgegenüber geringer. Oberhalb von 700 °C nähern sich alle Abweichungen des Methanumsatzes dem Wert 0 – Änderungen des Wasserdampfanteiles  $S'$  und des Betriebsüberdruckes  $D$  im Parameterbereich haben kaum noch einen Einfluss auf den Methanumsatz  $\alpha$ . Im Gegensatz dazu bleibt der Einfluss des Wasserdampfgehaltes  $S'$  auf den CO-Umsatz  $\beta$  erhalten (Abb. 8-4).

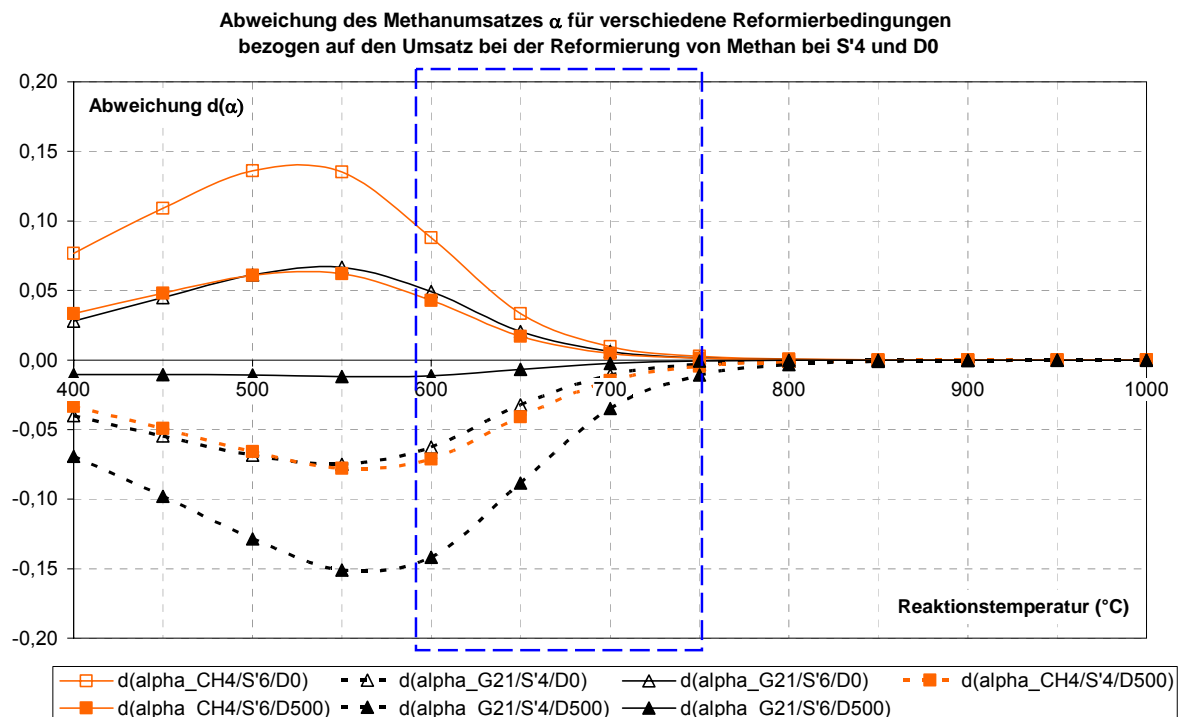


Abb. 8-3: Abweichungen des Methanumsatzes  $\alpha$  bei der Reformierung von  $CH_4$  bzw.  $G21$  bei Variation des Wasserdampfanteils  $S'$  und Betriebsüberdruckes  $D$  bezogen auf den Umsatz bei der Reformierung von  $CH_4$  bei  $S' = 4$  und  $D = 0$  in Abhängigkeit von der Temperatur

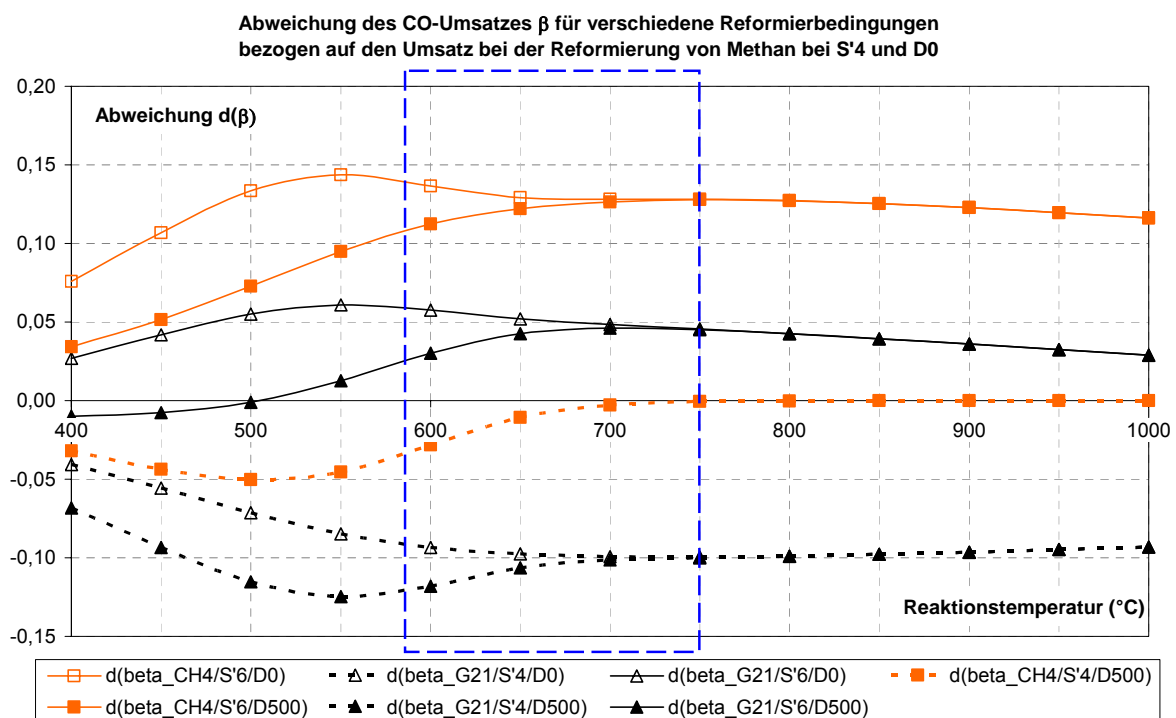


Abb. 8-4: Abweichungen des CO-Umsatzes  $\beta$  – Parameter-Variation analog Abb. 8-3

Die folgenden **Gaszusammensetzungen** des trockenen Produktgases (Abb. 8-5) wurden für die Reformierreaktionen der betrachteten Eduktgase ermittelt. Wie bereits erwähnt, hat innerhalb der Parameter-Bereiche (Tabelle 7-1) der Wasserdampfanteil S einen erheblich größeren Einfluss als der Betriebsüberdruck D – ein höherer Wasserdampfanteil und ein geringerer Betriebsüberdruck wirken sich günstig auf den Methanumsatz aus. Ein höheres S begünstigt die Wassergasreaktion und es befindet sich weniger CO im Produktgas (der Betriebsüberdruck D hat auf den CO-Umsatz theoretisch keinen Einfluss, da sich die Molanzahl nicht ändert).

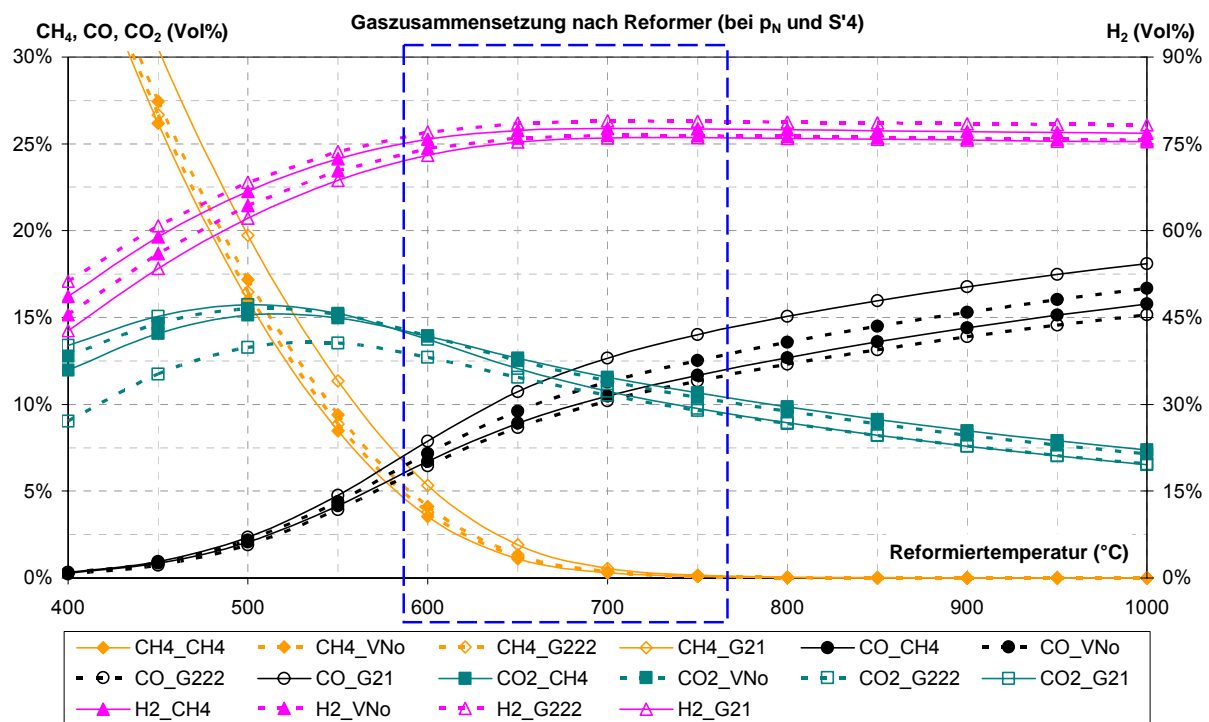


Abb. 8-5: Gaszusammensetzung des trockenen Produktgases nach der Reformierreaktion der betrachteten Gase gemäß Tabelle 7-2 bei  $p_N$  ( $D=0$ ) und  $S' = 4$  in Abhängigkeit von der Reformiertemperatur (für VNo ist der Anteil an  $N_2$  nicht dargestellt)

Für Bilanzierungen und die Auslegung des Reformierreaktors lässt sich die theoretische **mittlere Reformiertemperatur** bei bekanntem Rest-Methangehalt ( $C$  in Vol%), abhängig vom Wasserdampfanteil  $S$  im Eduktgas und dem Betriebsüberdruck  $D$  approximativ errechnen. Für die Parameter-Bereiche (Tabelle 7-1) ergibt sich für den Umsatz von Methan bzw. G21 die im Reformer erforderliche mittlere Temperatur:

$$t_{\text{Ref,CH}_4} = -115 \ln S - 43,55 \ln C + 0,06 D + 612 \quad \text{in } ^\circ\text{C} \quad \text{Gl. 8-1}$$

$$t_{\text{Ref,G21}} = -115 \ln S' - 43,55 \ln C + 0,06 D + 630 \quad \text{in } ^\circ\text{C} \quad \text{Gl. 8-2}$$

Da die Gasbegleitstoffe wie  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  nach der Reformierreaktion nur einen geringen Einfluss auf Stoff- und Reaktionsgrößen der nachfolgenden Reaktionsstufen haben, werden für die weiteren Berechnungen nur noch das Methanäquivalent  $R$  und das S/C-Verhältnis  $S$  betrachtet. Es wird vorausgesetzt, dass die Eduktmolenströme  $R'$  und das Wasserdampfverhältnis  $S'$  korrigiert werden und somit der Wasserdampfanteil nach Reichgasreaktion dem S/C-Verhältnis  $S$  entspricht (siehe Kapitel 7.2).

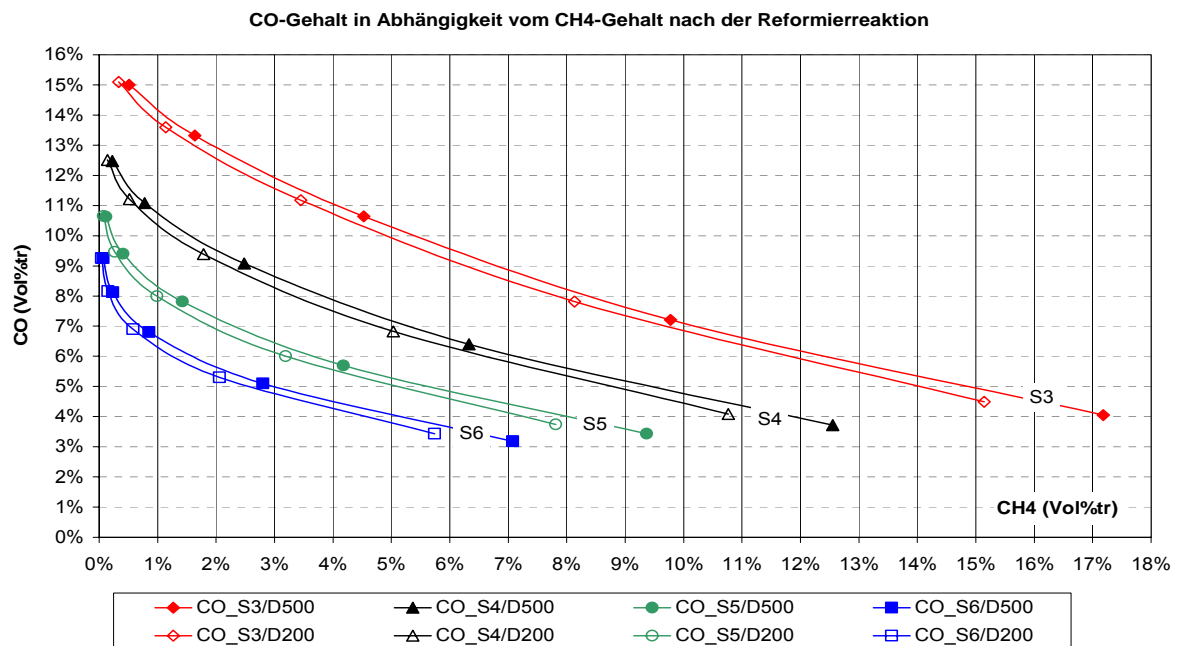


Abb. 8-6: CO-Gehalt je nach Wasserdampfanteil  $S$  und Betriebsüberdruck  $D$  in Abhängigkeit vom Rest- $\text{CH}_4$ -Gehalt ( $C$  in Vol%) nach der Reformierreaktion von reinem Methan

Das Verhältnis zwischen Methananteil und CO-Gehalt im Reformat ist ebenfalls abhängig von  $S$  und dem Betriebsüberdruck  $D$  und verhält sich bei statischer Berechnung des Gleichgewichts für ein Eduktgas aus reinem Methan wie in Abb. 8-6 dargestellt.

Der für die Reformierreaktion aufzubringende **Wärmestrom**  $\dot{H}_{\text{erford}}$  im Parameter-Bereich wird errechnet aus der Verdampfungsenthalpie des eingesetzten Prozesswassers  $H_{\text{Verdampf}}$ , der Enthalpie zur Erwärmung des Eduktgases  $H_{\text{Erwärmen}}$  und den Reaktionsenthalpien der Reformierreaktionen  $H_R$  (Modell: Reichgasreaktion bei Raumtemperatur, Erwärmen der Edukte auf Reaktionstemperatur und Berechnen der Reaktionsenthalpien bei  $t_{\text{Ref}}$ ). Mit dem Molenstrom  $R$  an Edukt-Methan ergeben sich diese aufzubringenden Wärmeströme aus

folgenden Näherungsformeln (im Parameter-Bereich der Tabelle 7-1 kann die Druckabhängigkeit vernachlässigt werden)

$$\dot{H}_{\text{Verdampf}} = R \cdot S \cdot 42,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_R} \quad \text{Gl. 8-3}$$

$$\dot{H}_{\text{Erwärmen}} = R [(-65,5 C + 16,7) S + 5464 C^2 - 514,5 C + 65,12] \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_R} \quad \text{Gl. 8-4}$$

$$\dot{H}_R = R [(5,89 C - 4,2) S - 989,3 C + 225] \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_R} \quad \text{jeweils in } \frac{\text{kJ}}{\text{h}} \quad \text{Gl. 8-5}$$

Der vom Brenner aufzubringende Wärmestrom entspricht dann  $\dot{H}_{\text{erford}}$  zuzüglich des Wärmestromes, der durch Wärmeübergangsverluste, Wandverluste und die Rest-Enthalpie des Abgases für die Reformierreaktion nicht genutzt werden kann (siehe 8.4.2). Es bietet sich an, die Enthalpie des Reformatgases am Austritt des Reformers für die Erwärmung der Edukte zu nutzen, da die Eintrittstemperatur in die Shift-Stufe unter der Reformiertemperatur liegen muss (siehe Kapitel 8.2). Dieser Enthalpiestrom ist durch einen Konditionierer aus dem Reformatvolumenstrom auf den Eduktvolumenstrom übertragbar (siehe Kapitel 8.4.2).

## 8.2 Einflüsse auf die CO-Konvertierung

In der CO-Konvertierungsstufe (Shift-Stufe) findet nur noch die so genannte homogene Wassergasreaktion statt:



Die Anzahl der Mole bleibt gleich, so dass die Partialdrücke der sonstigen Reformatbestandteile (insbesondere der Rest-Methan-Gehalt) theoretisch keinen Einfluss auf das Gleichgewicht dieser Reaktion haben, der Wasserüberschuss kann jedoch die Gleichgewichtslage in Richtung der Produkte verschieben. Die Gleichgewichtskonstante je Reaktionstemperatur wurde für die homogene Wassergasreaktion bereits unter Punkt 7.3 ermittelt.

Mit Hilfe der Gleichgewichtskonstante kann ermittelt werden, wie viel CO bei welcher Shifttemperatur zu CO<sub>2</sub> umgesetzt wird bzw. wie hoch der CO-Gehalt nach Shift ist. Diese Temperatur wurde als Shift-Austrittstemperatur festgelegt. Je nach Reformierbedingungen ergeben sich verschiedene Gaszusammensetzungen für den Shifteintritt, so dass die Shift-Eintrittskonzentrationen an CO unterschiedlich hoch sind (siehe Abb. 8-5 und Abb. 8-6). Ausgehend von der Reaktionswärme, die bei der Umsetzung des CO zu CO<sub>2</sub> im Shift frei wird, wurde für einen adiabaten Betrieb die Shift-Eintrittstemperatur so ermittelt, dass der gewünschte CO-Gehalt nach Shift (abhängig von der Shift-Austrittstemperatur) vorhanden

ist. Es wurde also angenommen, dass die gesamte Reaktionswärme vom Gas aufgenommen wird. Damit ergeben sich folgende **Temperaturen** für die **Shift-Reaktoren** in Abhängigkeit von S und D (Abb. 8-7):

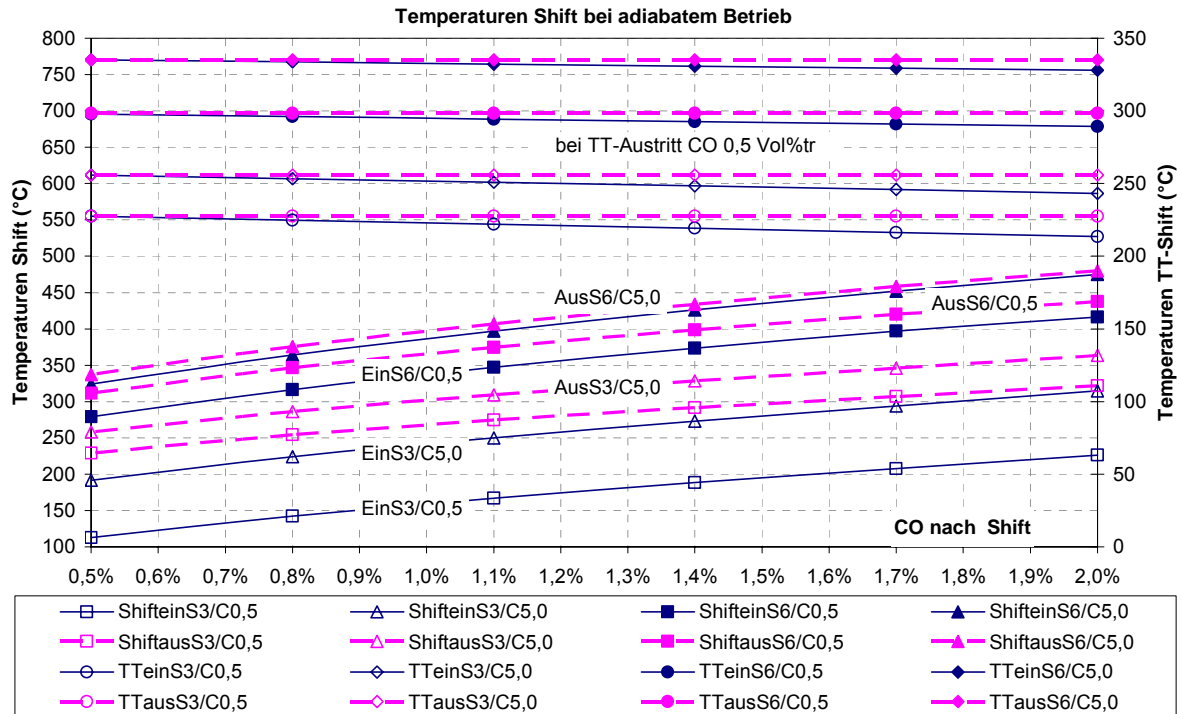


Abb. 8-7: Temperaturen für die Shift-Reaktion in Abhängigkeit vom CO-Gehalt nach Shift

Bei einem Reformerbetrieb mit  $S = 3$  und 5,0 Vol% Rest- $\text{CH}_4$  ( $C = 5,0 \%$ ) am Reformerausgang beträgt der CO-Gehalt am Shift-Eintritt ca. 9,8 Vol% (Abb. 8-6). Um einen Rest-CO-Gehalt am Shiftaustritt von 0,5 Vol% zu erhalten, müsste die Shift-Austrittstemperatur ca. 258 °C betragen und die Shift-Eintrittstemperatur dürfte bei adiabatem Betrieb 192 °C nicht überschreiten. Da die Arbeitsbereiche der üblichen Katalysatoren erst oberhalb 200 °C beginnen, wäre ein einstufiger Betrieb nicht möglich. Günstiger liegen die Betriebsparameter bei gleichem Methanumsatz im Reformier z. B. bei einem  $S = 5$ . Der CO-Gehalt am Reformerausstritt beträgt dann nur ca. 5,4 Vol% (Abb. 8-6). Der HT-Shift müsste für das gleiche Beispiel bei den Temperaturen Eintritt 280 °C / Austritt 310 °C arbeiten. Da ein realer Betrieb zwischen der adiabaten und isothermen Fahrweise liegt und der Energieeintrag zur Verdampfung des Prozesswasser optimiert werden muss ( $S$  nicht unnötig hoch), werden meist zwei Shift-Stufen – Hochtemperatur- (HT-) und Tieftemperatur- (TT-) Shift – evtl. mit Zwischenkühlung verwendet. Außerdem nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur ab, so dass die Raumgeschwindigkeit verringert werden muss, um die Verweilzeit im Reaktor zu erhöhen. Gemäß Abb. 8-7 kann in weiten Arbeitsbereichen im HT-Shift ein Rest-CO-Gehalt von 1,5 – 1,0 Vol% erreicht werden. Die erforderlichen Temperatu-

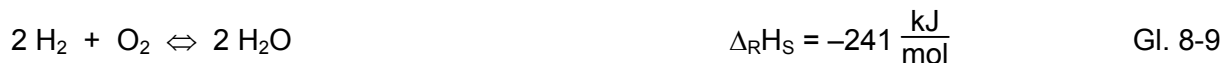
ren zur Reduzierung des CO-Anteiles auf 0,5 Vol% nach dem TT-Shift sind dann aus dem oberen Teil der Abb. 8-7 zu entnehmen. (Z. B. bei einem Rest-CO-Gehalt von 1,2 Vol% nach HT muss die TT-Austrittstemperatur bei  $S = 4$  und  $C = 3,0 \%$  unter ca.  $280^\circ\text{C}$  liegen, um einen Rest-CO-Gehalt von 0,5 Vol% am TT-Austritt zu erhalten). Zwischenwerte für  $C$  und  $S$  können einfach interpoliert werden.

Der bei der Shift-Reaktion entstehende **Enthalpiestrom** kann näherungsweise errechnet werden mit:

$$\dot{H}_{R,\text{Shift}} = R (-171,65 \Delta\text{CO} - 0,2596) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_R} \quad \text{in } \frac{\text{kJ}}{\text{h}}, \text{ mit } \Delta\text{CO in Vol\%} \quad \text{Gl. 8-7}$$

### 8.3 Einflüsse auf die Selektive Oxidation

Bei der selektiven Oxidation laufen zwei Parallelreaktionen ab:



Für die beiden Reaktionen ergeben sich aus den statischen Berechnungen analog Punkt 7.3 sehr hohe Gleichgewichtskonstanten, die keine brauchbaren Aussagen über den theoretischen CO-Umsatz ermöglichen. Da die Edukte CO und  $\text{H}_2$  sehr reaktionsfreudig sind, spielt hier die Reaktionskinetik eine entscheidende Rolle. Die Reaktionsabläufe bei der selektiven Oxidation können mit den bisher angewandten, statischen Berechnungsalgorithmen nicht nachvollzogen werden.

Für überschlägige Berechnungen wird davon ausgegangen, dass der eingesetzte Katalysator unter optimalen Betriebsbedingungen das im Reformat enthaltene CO vollständig zu  $\text{CO}_2$  umsetzt. Da der Sauerstoff in Form von Luftsauerstoff zugeführt wird, ist zur vollständigen CO-Oxidation ein gewisser Luftüberschuss notwendig, so dass der überschüssige Sauerstoff vollständig mit dem Wasserstoff zu Wasser umgesetzt wird. Dieser Luftüberschuss wird mit  $L$  bezeichnet, wobei  $L = 1$  die stöchiometrisch notwendige Beimischung von Luftsauerstoff bedeutet. Für die Umsetzung von 1 mol CO berechnet sich die erforderliche Luftbeimischung überschlägig aus:  $1 \text{ mol CO} \cdot 0,5 \text{ mol O}_2 \cdot 5$  (20 %  $\text{O}_2$  in Luft) = 2,5 mol Luft (entspricht  $L=1$ ).

Wird der Katalysator als so selektiv betrachtet, dass der Umsatz  $\text{CO} : \text{H}_2$  im Verhältnis 1 : 1 abläuft, ist mindestens ein  $L$  von 2 notwendig, also müssen 5 mol Luft je umzusetzendem mol CO beigemischt werden. Die Gaszusammensetzung nach der Selox ergibt sich dann



aus folgender Überlegung, wobei die zugemischten Mole  $O_2$  mindestens gleich der umzusetzenden Mole CO sein müssen ( $b \geq f$ ) :

Tabelle 8-1: Gaszusammensetzung nach der Selox bei vollständigem CO-Umsatz

Komponente	Mole zu Beginn der Reaktion	Mole am Ende der Reaktion
$CH_4$	g	g
$H_2O$	a	$a + 2b - f$
$O_2$	b	0
$CO_2$	c	$c + f$
$N_2$	$4b$	$4b$
$H_2$	e	$e - 2b + f$
CO	f	0

Der bei den exothermen Reaktionen in der Selox frei werdende **Enthalpiestrom** errechnet sich aus der Näherung:

$$\dot{H}_{R, \text{Selox}} = R [(-642 L - 193,6) \Delta CO + 0,13 L] \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_R} \quad \text{in } \frac{\text{kJ}}{h}, \text{ mit } \Delta CO \text{ in Vol\%} \quad \text{Gl. 8-10}$$

Bei adiabater Betrachtung wird die frei werdende Wärmemenge vom Prozessgas aufgenommen, so dass sich die in Abb. 8-8 dargestellten Temperaturerhöhungen am Austritt der Selox bei einer Eintrittstemperatur von  $100^\circ\text{C}$  ergeben.

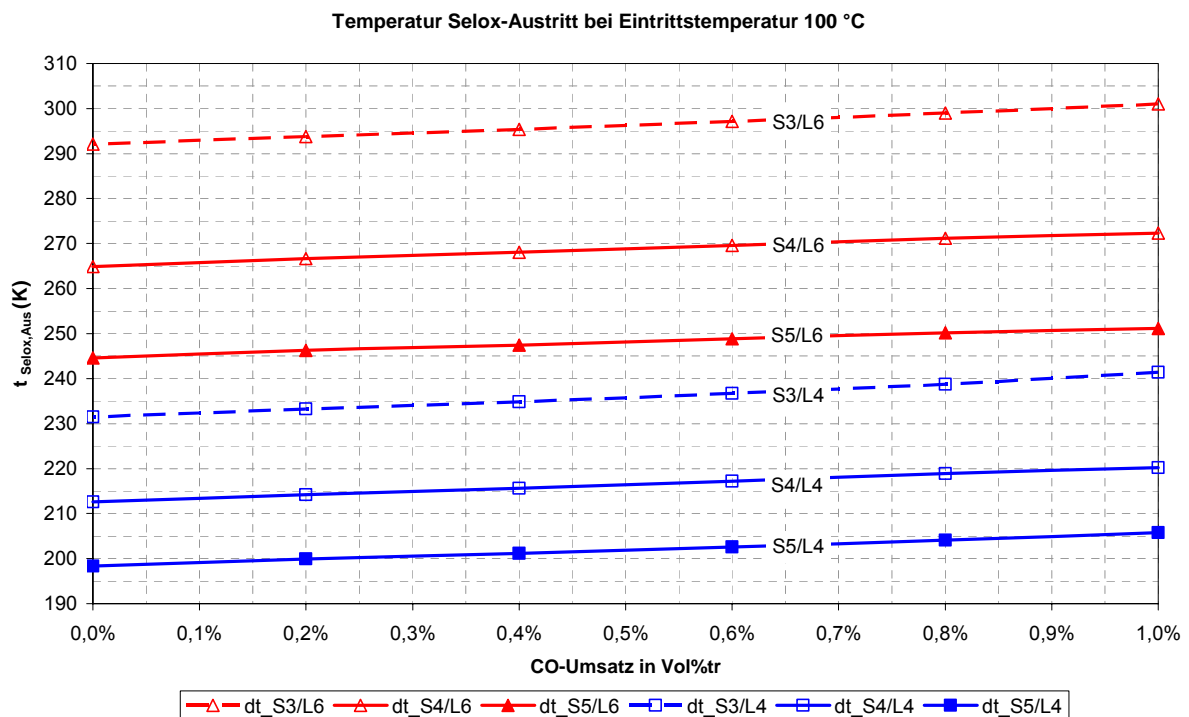


Abb. 8-8: Selox-Austrittstemperaturen bei einer Eintrittstemperatur  $100^\circ\text{C}$  und adiabater Umsetzung in Abhängigkeit vom CO-Umsatz  $\Delta CO$  in Vol%

Für  $L=4$  lässt sich bei einer Selox-Eintrittstemperatur von  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  die Temperaturerhöhung am Austritt der Selox in Abhängigkeit vom CO-Umsatz  $\Delta\text{CO}$  durch eine Approximation berechnen:

$$\Delta t_{\text{Selox}} = (79,6 S^2 - 761,7 S + 2543) \Delta\text{CO} + 2,17 S^2 - 33,8 S + 213 \quad \text{in } ^{\circ}\text{C}, \Delta\text{CO in Vol\%} \quad \text{Gl. 8-11}$$

Bei höheren Selox-Eintrittstemperaturen sind je 50 K über  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu den Werten 3,3 K zu addieren.

Durch die Parallelreaktion des Wasserstoffs zu Wasser verringert sich der  $\text{H}_2$ -Anteil im trockenen Gas um 4,5 % bei  $L=4$  und 6,7 % bei  $L=6$ . Durch den Bezug des zudosierten Luftmolenstromes auf den Eduktmolenstrom an Methan oder Erdgas (gemäß Kapitel 7.2) ergibt sich eine Abweichung der berechneten Stöchiometrie  $L$  zum realen Wert  $L_{\text{real}}$ , abhängig vom Rest-Methangehalt  $C$  nach der Reformierung und dem CO-Gehalt  $G$  nach Shift im Parameter-Bereich von 0,2 – 1 Vol% im trockenen Gas: (Bei bekanntem  $C$  und  $G$  kann die Luftdosierung mit dem errechneten Faktor genauer bilanziert werden.)

$$L_{\text{real}} = L (0,02 C + 0,0054) G^{-1} \quad \text{Gl. 8-12}$$

## 8.4 Einflüsse auf ausgewählte Prozessabschnitte

### 8.4.1 Reformatfeuchte und Taupunkt

Die relative Feuchte des Reformats ist stark abhängig vom  $S/C$ -Verhältnis  $S$ , dem Rest-Methangehalt  $C$  (da sich hierdurch die Gaskonstante ändert) und geringfügig abhängig von der Luftdosierung zur Selox  $L$ . Mit dem getroffenen Berechnungsansatz spielt der Rest-CO-Gehalt nach Shift keine Rolle, da der im Konvertierungsprozess umgesetzte Molenstrom an Wasserdampf gleich bleibt. (Bei einem höheren CO-Gehalt nach Shift wird bei der Wasser-gasreaktion weniger Wasser verbraucht und es entsteht in der Selox weniger Wasser, da ein geringerer Überschuss an Luftsauerstoff für die Reaktion mit Wasserstoff zu Wasser verbleibt.)

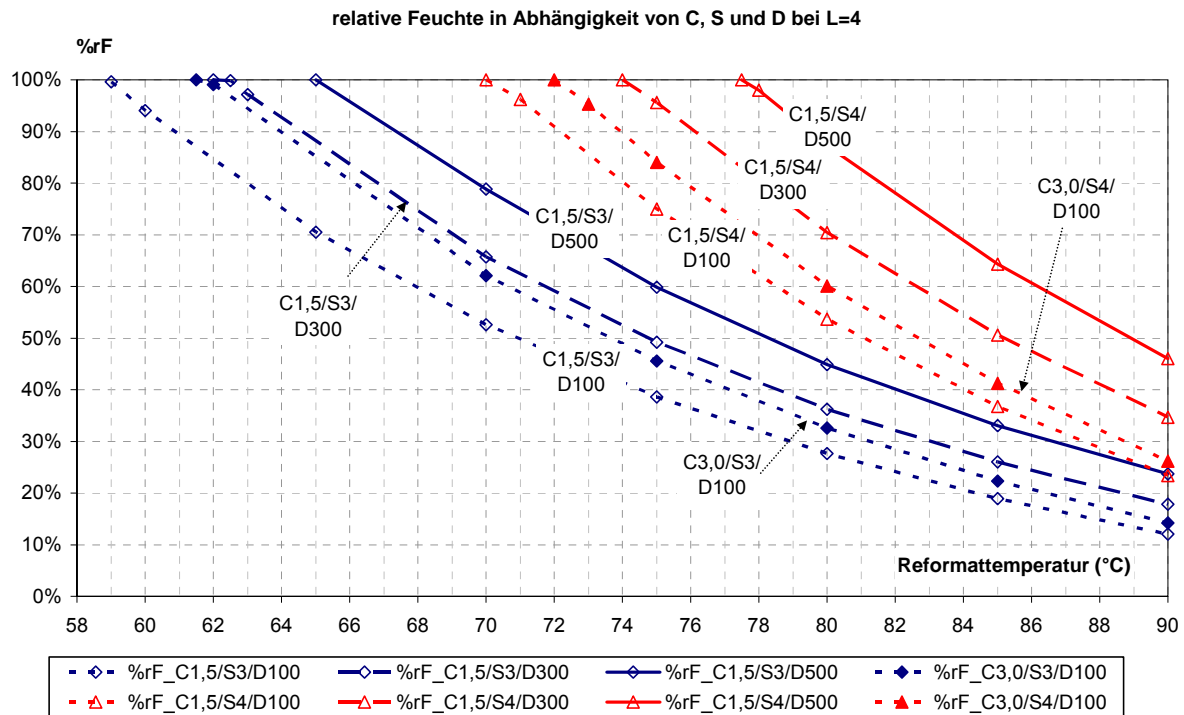


Abb. 8-9: relative Reformatfeuchte nach der Selox für verschiedene Prozessparameter in Abhängigkeit von der Temperatur

Da in der Regel im Reformatgasweg nach der Selektiven Oxidation Temperaturen unter 100 °C herrschen, ist die Gaszusammensetzung hinsichtlich des Wasseranteiles von zu vielen Faktoren abhängig, um die Zusammenhänge übersichtlich darstellen zu können. Mit den in Kapitel 10.6 angegebenen Gaskonstanten können die Taupunkte und die Wassermolenströme im Reformat bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen (Druck, Temperatur) für den nachfolgenden Prozessweg ermittelt werden.

Die **Taupunkte** des Reformats z. B. aus dem VNo-Erdgas lassen sich mit einer Abweichung von max. 2 K im Parameter-Bereich (Tabelle 7-1) approximativ berechnen (Abb. 8-10):

$$\text{für C1,5: } TP_{VNo} = (0,0012 S + 0,0138) D + 8,74 S + 31,75 \quad \text{Gl. 8-13}$$

$$\text{für C3,0: } TP_{VNo} = (0,0011 S + 0,0143) D + 8 S + 36,8 \quad \text{in } ^\circ\text{C} \quad \text{Gl. 8-14}$$

Von diesen Werten ergibt sich für ein Reformatgas aus reinem Methan eine Taupunktabweichung von  $\Delta TP_{CH_4} \sim (5,7 - 0,75 S)$ .

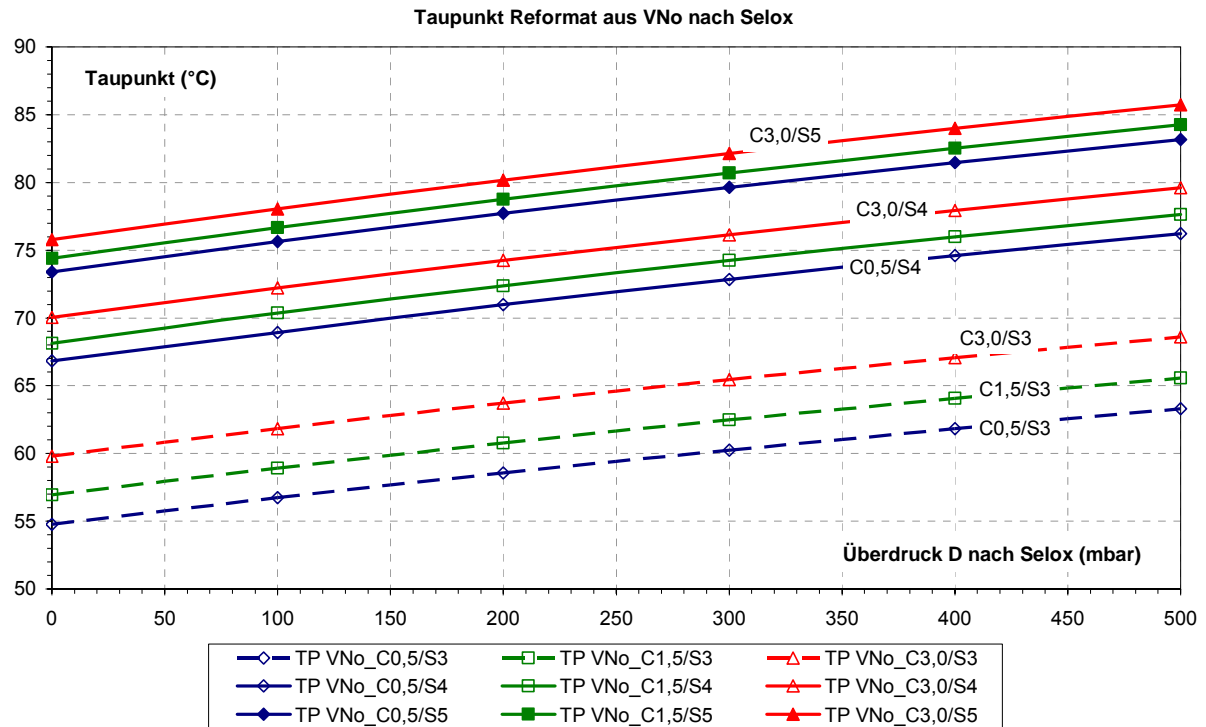


Abb. 8-10: Taupunkte des Reformats aus VNo-Erdgas nach der Selektiven Oxidation in Abhängigkeit vom Betriebsüberdruck

Der im Reformat enthaltene Molenstrom an Wasser nach der Selektiven Oxidation kann für  $L = 4$  und ein Reformat aus VNo-Erdgas errechnet werden aus:

$$\dot{V}_{\text{H}_2\text{O}, \text{Selox}} = R [(0,116 S + 7,34) C + 0,94 S - 1,925] \frac{\text{mol}}{\text{mol}_R} \quad \text{in } \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad \text{Gl. 8-15}$$

Für ein Reformat aus reinem Methan ist dieser Wassermolenstrom zu multiplizieren mit dem Faktor  $(0,015 S^2 - 0,18 S + 1,6)$ .

## 8.4.2 Prozessgas und Prozessluft nach Stack, Restgasverbrennung

Nach der Brennstoffzellenreaktion sind im Prozessgas durch den Anteil an Rest-Methan und Rest-Wasserstoff noch brennbare Gase vorhanden, die im Brenner für die Reformierreaktion genutzt werden können (Abb. 8-11). Dabei lassen sich die Molenströme an  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2$  und der Enthalpiestrom aus der Verbrennung des Prozessgases (in Analogie zum Heizwert) im Parameter-Bereich wie folgt approximativ ermitteln:

$$\dot{H}_{u,PG} = R [H^3 (-850,7 C + 214,8) + H^2 (5074,3 C - 1281,2) + H (2807,8 - 11120 C) + 10047 C - 1736,2] \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_R} \quad \text{in } \frac{\text{kJ}}{\text{h}} \quad \text{Gl. 8-16}$$

$$\dot{V}_{\text{CH}_4,PG} = R (-11,2 C^2 + 4,563 C) \frac{\text{mol}}{\text{mol}_R} \quad \text{in } \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad \text{Gl. 8-17}$$

$$\dot{V}_{\text{H}_2,PG} = 30,33 \frac{\text{mol}}{\text{h kW}} \cdot P (H-1) \quad \text{in } \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad \text{Gl. 8-18}$$

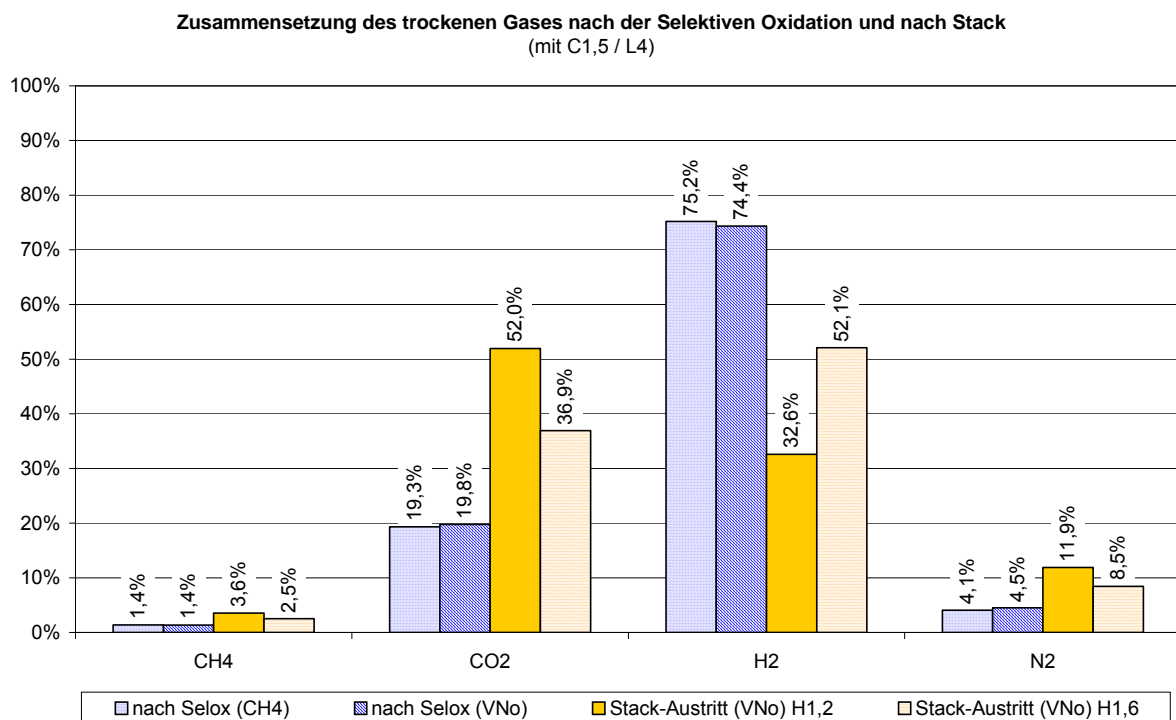


Abb. 8-11: Zusammensetzung des trockenen Prozessgases nach der Selox bzw. nach Stack berechnet mit C1,5 % und L4

Das Verhältnis  $O_2 / N_2$  ändert sich von ca. 0,21 / 0,79 in Luft zu 0,21 (B - 1) / 0,79 B in der trockenen Prozessluft. Dabei betragen die Raumanteile:

$$y_{O_2} = \frac{0,21 (B - 1)}{B - 0,21} \quad y_{N_2} = \frac{0,79 B}{B - 0,21} \quad \text{Gl. 8-19}$$

Für die **Verbrennungsrechnung des Prozessgases** wird die **Variable Z** eingeführt: Entspricht die in der Prozessluft enthaltene Restmenge an Sauerstoff genau der Menge, die zur Verbrennung der im Prozessgas noch enthaltenen brennbaren Gase (Wasserstoff und Methan) benötigt wird, so ist kein Luftüberschuss vorhanden (Stöchiometrie  $Z=1$ ). Ist mehr Sauerstoff in der Prozessluft enthalten wird  $Z>1$ .

$$Z = \frac{n_{O_2, PL}}{n_{O_2, st\ddot{o}ch, min}} \quad \text{Gl. 8-20}$$

Für die vollständige Verbrennung eines Prozessgases ohne Rest-Methan mit mindestens der stöchiometrisch erforderlichen **Verbrennungsluftmenge** ( $Z = 1$ ) ist theoretisch keine Zusatzluft erforderlich, wenn für die dem Stack zugeführten Medien die Bedingung  $B \geq H$  (Luftüberschuss  $\geq$  Wasserstoffüberschuss) erfüllt ist. Für die Verbrennung des realen Prozessgases mit  $Z>1$  muss gelten:

$$\frac{B}{H} > \frac{4 \dot{V}_{CH_4, PG}}{\dot{V}_{H_2, BZ}} + 1 \quad \text{Gl. 8-21}$$

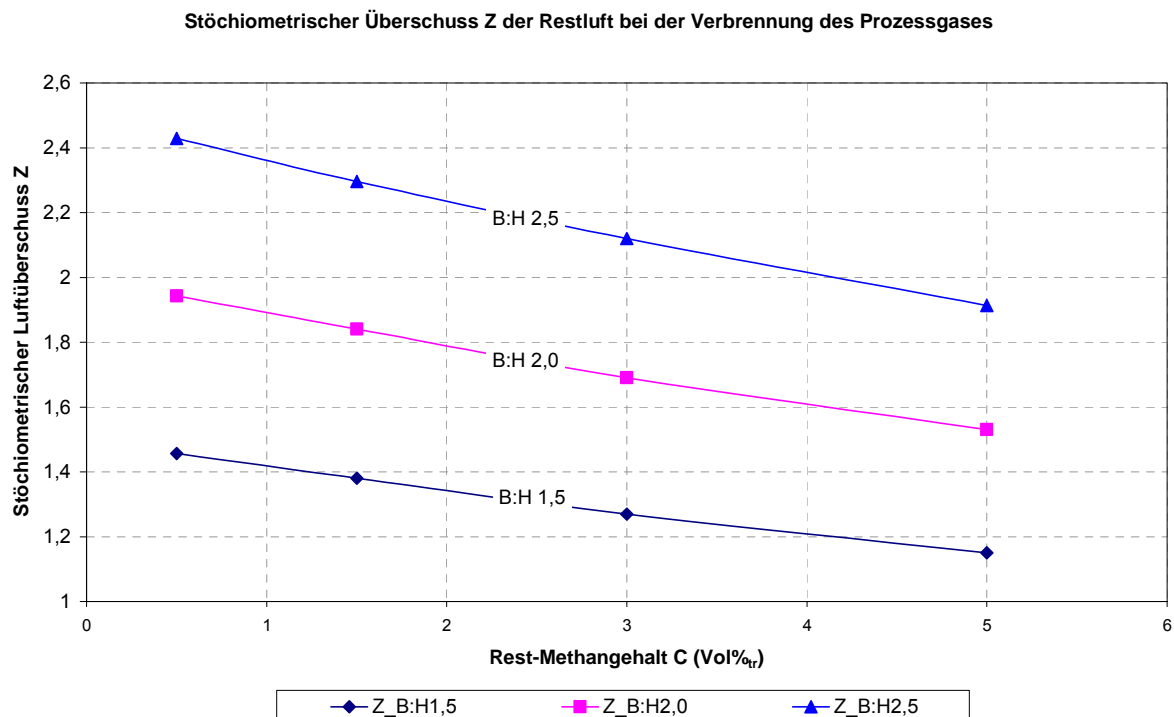


Abb. 8-12: Stöchiometrischer Überschuss Z der Prozessluft bei der Verbrennung des Prozessgases, beispielhaft für B:H 1,5..2,5, abhängig vom Rest-Methangehalt C

In Abb. 8-12 ist der sich ergebende stöchiometrische Luftüberschuss  $Z$  bei der Verbrennung des Prozessgases mit der gesamten Prozessluft abhängig vom Verhältnis aus Luftüberschuss zu Wasserstoffüberschuss für den Stack ( $B : H$ ) dargestellt.

Durch die Verbrennung des Prozessgases kann nur ein Teil des für die Reformierreaktion erforderlichen Wärmestromes erzeugt werden (bei einem theoretischen 100%igen Wärmeübergang an Reformier und Verdampfer ( $E = 1$ ) und der Reformierung mit  $S = 4$  wäre der Enthalpiestrom aus der Restgasverbrennung ausreichend ab ca.  $H_{1,9}$  für  $C_{1,5}$  und  $H_{1,6}$  für  $C_{5,0}$ ). Daher wird bei der Nutzung des Prozessgases im Brenner eine gewisse Menge Erdgas als **Zusatzheizung** benötigt. Es ist möglich, dass bei vollständiger Rückführung der Prozessgase in den Brenner durch den hohen Inertgasanteil insbesondere aus der Prozessluft bei ungünstigem Verhältnis von  $B : H$  die Brennraumtemperaturen sehr niedrig sind und mehr Erdgas zur Erzeugung des erforderlichen Wärmestromes für die Reformierreaktion zusätzlich aufgewendet werden muss (Abb. 8-14).

Wie bereits in Kapitel 8.1 erläutert, setzt sich der für die Reformierreaktion erforderliche Wärmeeintrag wie folgt zusammen, wobei durch  $E$  als **Wärmeübergangswirkungsgrad** der erforderliche Wärmestrom erhöht wird ( $E=1$  bedeutet, dass über den Brenner nur so viel Energie zugeführt wird, wie für Verdampfen, Erwärmen und Reformierreaktion notwendig ist; in einem realen System ist  $E < 1$ ). Mit Gl. 8-3 bis Gl. 8-5 lässt sich der für die Reformierreaktion erforderliche Enthalpiestrom errechnen aus:

$$\dot{H}_{\text{erford}} = (\dot{H}_{\text{Verdampf}} + \dot{H}_{\text{Erwärmen}} + \dot{H}_R) \cdot \frac{1}{E} \quad \text{in } \frac{\text{kJ}}{\text{h}} \quad \text{Gl. 8-22}$$

Aus der Reformierstufe tritt das Reformat mit hoher Temperatur aus und muss bis zum Shift für eine optimale CO-Konvertierung auf Temperaturen um  $300^\circ\text{C}$  abgekühlt sein (siehe 8.2). Somit kann der Enthalpiestrom am Reformeraustritt über einen Wärmeübertrager (Konditionierer) für die Erwärmung der Edukte genutzt werden und der vom Brenner aufzubringende Wärmestrom reduziert sich im Parameter-Bereich um 14 – 19 % bzw. es können 56 – 75 % von  $H_{\text{Erwärmen}}$  substituiert werden. Für eine Shift-Eintrittstemperatur von  $300^\circ\text{C}$  gilt näherungsweise:

$$\dot{H}_{\text{Ref,aus,nutzbar}} = \dot{H}_{\text{Ref,aus}} - \dot{H}_{\text{HT,ein}} \quad \text{Gl. 8-23}$$

$$\dot{H}_{\text{Ref,aus,nutzbar}} = R [(-70,1 \text{ C} + 7,8) S + 5880 \text{ C}^2 - 582 \text{ C} + 64] \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_R} \quad \text{in } \frac{\text{kJ}}{\text{h}} \quad \text{Gl. 8-24}$$

Für die Erzeugung des gesamten erforderlichen Wärmestromes  $\dot{H}_{\text{erford}}$  aus der Verbrennung von Erdgas wäre bei  $E=1$  ein Erdgasmolenstrom notwendig von:

$$\dot{V}_{\text{EG,Br,max}} = R [(1,8 S + 10,1) \text{ C}^2 - (0,17 S + 2) \text{ C} + 0,07 S + 0,35] \frac{\text{mol}}{\text{mol}_R} \quad \text{in } \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad \text{Gl. 8-25}$$

Diese erforderliche Menge an Erdgas wird reduziert durch die Nutzung des Prozessgases und die durch den Konditionierer auf den Eduktgasstrom übertragene Wärme. Der real erforderliche Volumenstrom an Erdgas  $\dot{V}_{EG,Br}$  zur Erzeugung der Prozesswärme bestimmt sich dann aus:

- dem maximal erforderlichen Erdgasmolenstrom  $\dot{V}_{EG,Br,max}$
- dem Korrekturfaktor  $a$  durch  $\dot{H}_{Ref,aus,nutzbar}$
- dem Enthalpiestrom aus der Verbrennung des Prozessgases  $\dot{H}_{u,PG}$
- dem Heizwert des dem Brenner zugeführten Erdgases  $H_{u,EG}$  (in kJ/mol) und dem
- Wirkungsgrad  $E$  (berücksichtigt den Wärmeübergang an Reformier und Verdampfer und die Rest-Enthalpie des Abgases)

$$\dot{V}_{EG,Br} = \frac{a \cdot \dot{V}_{EG,Br,max}}{E} - \frac{\dot{H}_{u,PG}}{H_{u,EG}} \quad \text{in } \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad \text{Gl. 8-26}$$

$$\text{mit } a = (0,0013 S + 0,0074) \ln C + 0,011 S + 0,84 \quad \text{mit } C \text{ in Vol\%} \quad \text{Gl. 8-27}$$

Mit diesen Gleichungen kann der **Wärmeübergangswirkungsgrad  $E$**  für das System aus Reformierreaktor und Verdampfer bei bekannten Reformierumsätzen, der Enthalpie des Abgases und dem realen, vom Brenner benötigten Erdgasvolumenstrom überschlägig bestimmt werden.

Die in Abb. 8-14 dargestellten **Brennraumtemperaturen** ergeben sich bei Festlegung folgender Bedingungen:

- gültig im Parameter-Bereich (Tabelle 7-1)
- angenommener Wärmeübergangswirkungsgrad  $E = 0,7$  (d. h., es wird  $0,7^{-1}=1,4$  mal mehr Wärme durch den Brenner erzeugt, als für Verdampfen, Erwärmen und Reformierreaktion der Eduktgase erforderlich ist)
- die Verbrennungswärme des Restgases aus dem Prozess wird beachtet
- die Prozessluft wird vollständig dem Brenner zugeführt
- zusätzliche Verbrennungsluft mit einem Luftüberschuss  $Y = 1,3$  für die Verbrennung des zur Zusatzheizung benötigten Erdgasvolumenstromes
- Verbrennungsluftzuführung mit  $40^\circ\text{C}$  und relativer Feuchte 30 %rF
- Gehäusetemperatur  $40^\circ\text{C}$ , entspricht auch der Temperatur des Prozessgases und der Prozessluft bei Eintritt in den Brenner – daraus bestimmt sich der Wassergehalt des Restgases
- der Verbrennungsprozess wird adiabatisch betrachtet, Einflüsse durch Strahlung und Konvektion werden außer Acht gelassen



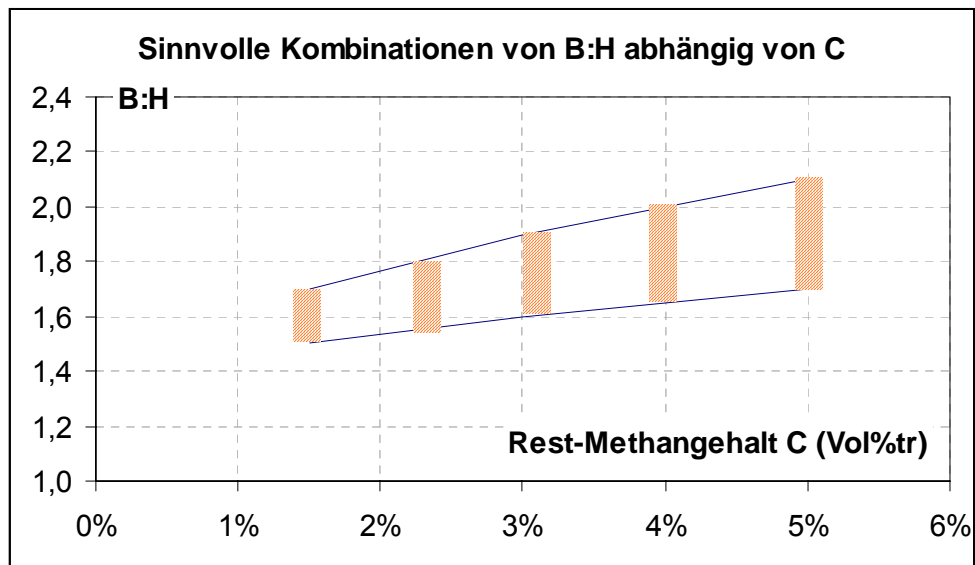


Abb. 8-13: Sinnvolle Kombinationen von B : H in Abhängigkeit vom Rest-Methangehalt C, ermittelt unter Beachtung der Brennraumtemperatur (adiabat)

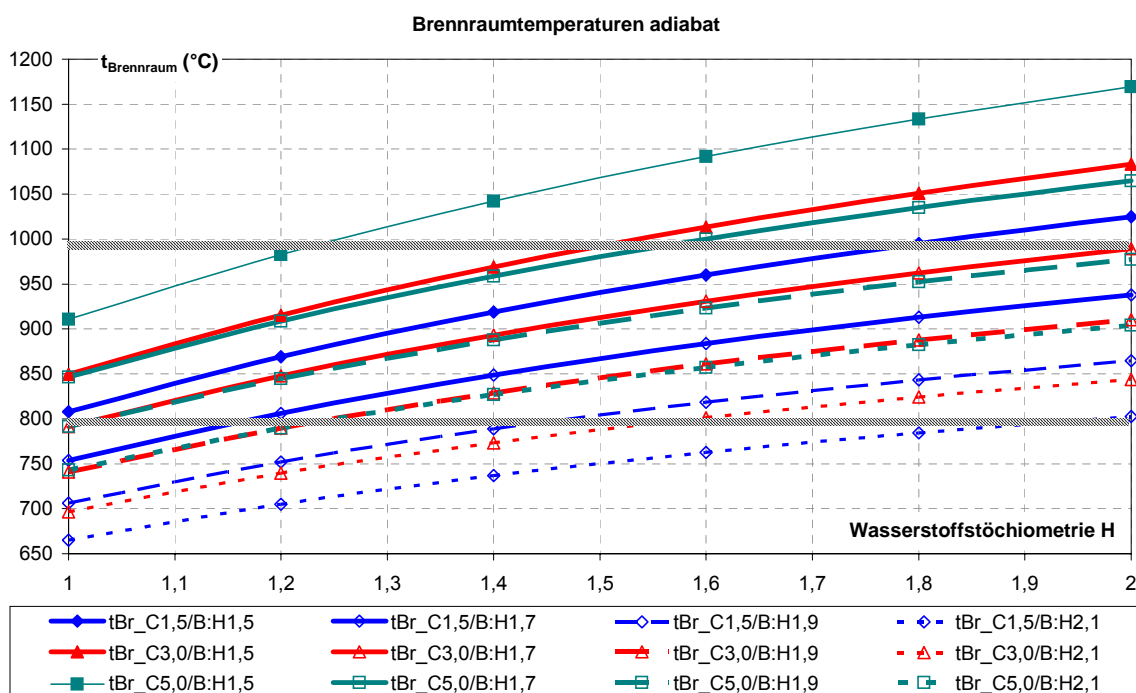


Abb. 8-14: Brennraumtemperaturen bei adiabater Betrachtung der Verbrennung des Restgases und des erforderlichen Methanvolumenstromes (E0,7 und Y1,3) im Reformerbrenner in Abhängigkeit von der Wasserstoffstöchiometrie H

Somit ergeben sich hinsichtlich der Bereitstellung des für die Reformierreaktion erforderlichen Wärmestromes unter Beachtung der Brennraumtemperatur sinnvolle Kombinationen von B : H, sofern dadurch der Stack-Betrieb nicht beeinträchtigt wird (Abb. 8-13). Bei kleineren Werten könnte die Brennraumtemperatur unnötig hoch werden, bei höheren Werten wäre durch den erhöhten Lufteintrag aus der Prozessluft die Brennraumtemperatur eventuell zu niedrig für den Reformierprozess. Eine temperaturabhängige Regelung der Brennraumtemperatur würde in diesem Fall den Erdgasvolumenstrom zum Brenner erhöhen und dadurch den Gesamtwirkungsgrad verschlechtern.

### 8.4.3 Abgas

Die bei der Verbrennung entstehende **Abgasmolenstrom** setzt sich zusammen aus dem Abgasmolenstrom aus der Restgasverbrennung  $\dot{V}_{AG,RG}$  und dem Abgasmolenstrom aus der Erdgasverbrennung  $\dot{V}_{AG,EG}$  (geringfügig abhängig von der Außenluftfeuchte, angesetzt wurden 30 %rF, und der Eintrittstemperatur der Restgase in den Brennraum auf Grund des davon abhängigen Feuchteanteiles, angesetzt wurden hier 40 °C):

$$\dot{V}_{AG,RG} = R \left[ (-8,6 H - 40,3 \frac{B}{H} + 16) C + 2,1 H + 9,9 \frac{B}{H} - 2,6 \right] \frac{\text{mol}}{\text{mol}_R} \quad \text{in } \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad \text{Gl. 8-28}$$

$$\dot{V}_{AG,EG} = \dot{V}_{EG,Br} (9,9 Y + 1) \quad \text{in } \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad \text{Gl. 8-29}$$

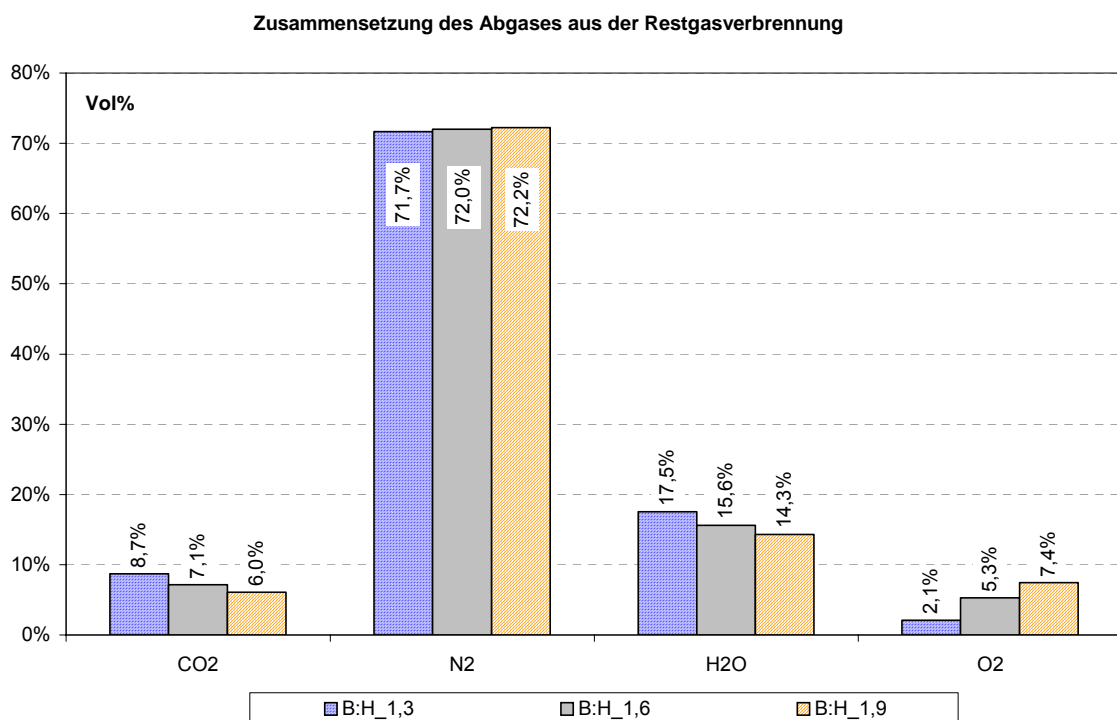
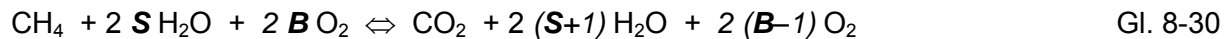


Abb. 8-15: Zusammensetzung des Abgases aus der Restgasverbrennung für variierte Verhältnisse B : H (berechnet mit C 3,0 %)

#### 8.4.4 Prozesswasserbilanz

Im Gesamtprozess von Dampfreformierung, anschließender Brennstoffzellen-Reaktion und Verbrennung der Restgase im Reformerbrenner ergibt sich bei vollständiger stöchiometrischer Umsetzung von 1 mol CH<sub>4</sub> mit Wasser zu Wasserstoff, der dann mit Luftsauerstoff wieder zu Wasser umgesetzt wird:



Somit entstehen im Gesamtprozess 2(S+1) Mol Wasser je umgesetztem Mol CH<sub>4</sub>, so dass es bei vollständiger Auskondensation und Rückführung des Wassers in den Prozess zu einem **Wasserüberschuss** kommen würde. Außerdem wird durch die notwendigen Luftvolumenströme eine variable Menge Wasser aus der Luftfeuchte in den Prozess gefördert, die jedoch im Verhältnis zum Eduktvolumenstrom an Wasser für die Dampfreformierung abhängig von S eher gering ist (bei üblichen Außenluftfeuchten zwischen 2 bis 9 % vom Prozesswasser-Volumenstrom).

Die real rückführbare Menge Wasser ist abhängig von diversen Einflussfaktoren, wie:

- Umgebungsbedingungen der Anlage (Luftfeuchte, Luftdruck)
- Betriebsdruck
- Kühlwassertemperatur
- Methanumsatz bzw. Rest-Methangehalt C im Reformat
- Wasserstoffüberschuss H

Rückführbar sind die **Kondensatmengen** aus dem Reformatvolumenstrom durch:

- Reformatkonditionierung vor dem Stack
- Kondensation im Stack
- Wärmeübertrager nach Stack
- Kondensation vor Brenner

bzw. aus dem Luftvolumenstrom durch

- Bildung von Wasser durch die Brennstoffzellenreaktion und Kondensation im Stack
- Kondensation im Befeuchter
- Kondensation vor Brenner

Das Verhältnis dieser Kondensatmengen zum Eduktvolumenstrom an Wasser (Abb. 8-16) ist stark abhängig von der Temperatur im Inneren der Anlagen (Kondensation vor Brenner) und vom Wasserstoffüberschuss H, da die nicht im Stack umgesetzte Menge Wasserstoff erst bei der Restgasverbrennung wieder zu Wasser umgesetzt wird. Durch die Verbrennung des

Restgases unter Zumischung von Erdgas im Reformerbrenner ist das aus dem Abgas auskondensierte Wasser auf Grund der Schwefelbestandteile im Erdgas und des schwefelhaltigen Odorierungsmittels nicht ohne Aufbereitung zu verwenden. Diese Kondensatmengen sind in Abb. 8-16 nicht berücksichtigt. Die im Abgas enthaltene Menge an Wasser ist dann die Summe aus Restfeuchte der Prozessgase und der bei der Restgas- und Erdgasverbrennung entstehenden Menge an Wasser.

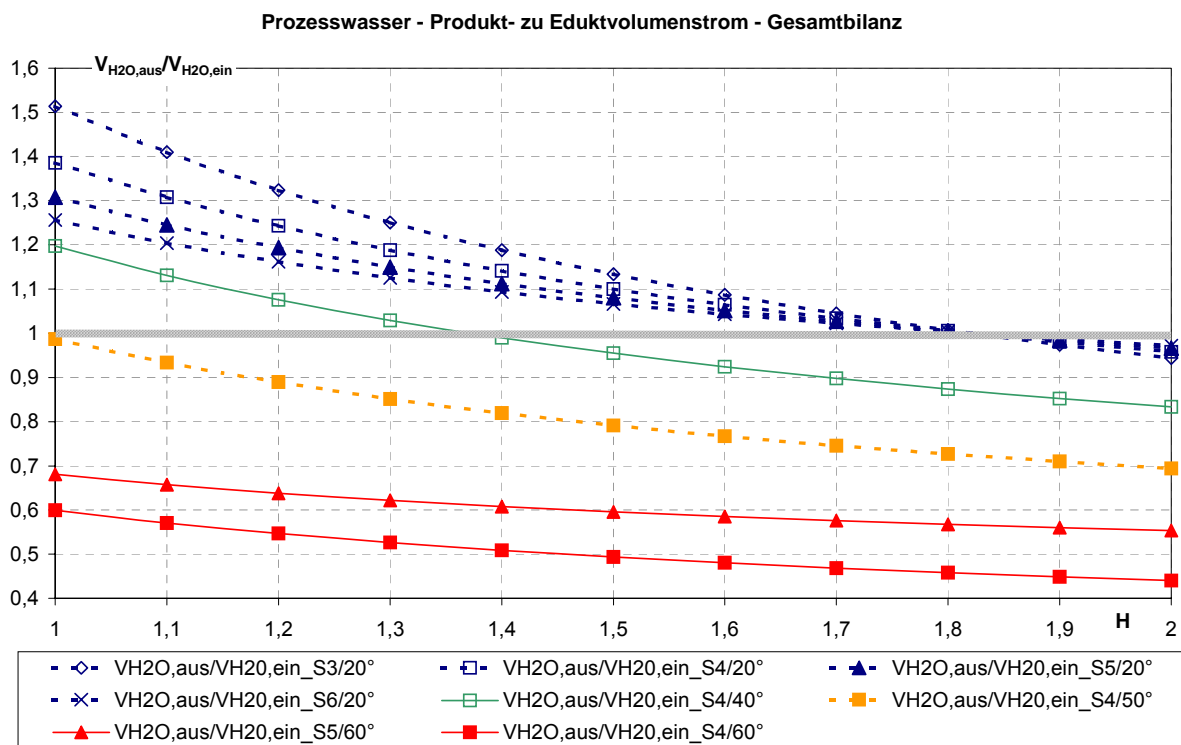


Abb. 8-16: Quotient aus rückführbarer Kondensatmenge und eingesetzter Prozesswasser-Menge abhängig von H und der Temperatur im Inneren der Anlage

Für C1,5 / E0,7 / S4 und einen Überdruck von 50 mbar vor dem Brenner lässt sich der Wassermolenstrom im Abgas für  $t_{\text{Gehäuse}} = 20$  bis  $50^\circ\text{C}$  errechnen aus der Näherung:

$$\dot{V}_{H_2O,AG} = R (-0,52 H^2 + 2,3 H + 0,00152 t_{\text{Gehäuse}}^2 - 0,0527 t_{\text{Gehäuse}} + 0,57) \frac{\text{mol}}{\text{mol}_R} \text{ in } \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad \text{Gl. 8-31}$$

Für S3 sind  $-0,18$ , für S5 sind  $+0,21$  und für S6 sind  $+0,39 \frac{\text{mol}}{\text{mol}_R}$  zu addieren.

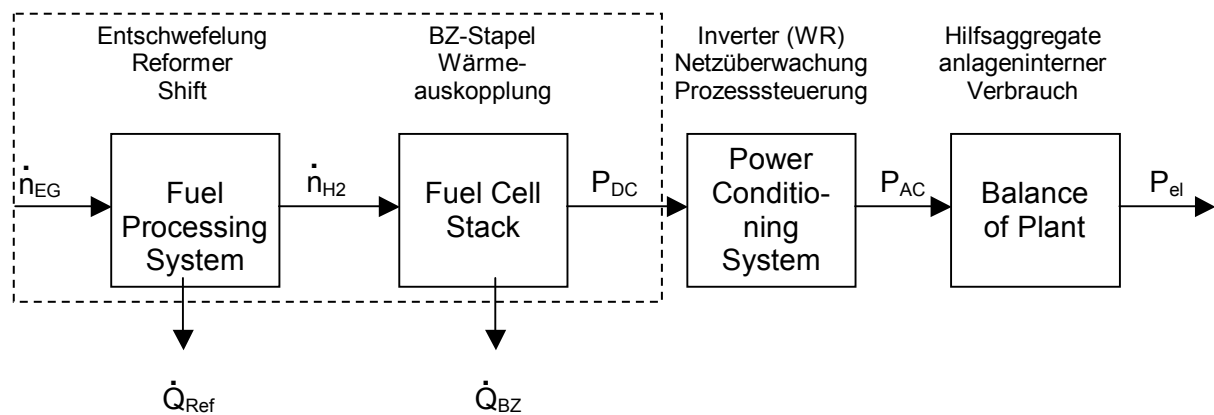
## 8.5 Einflüsse auf den elektrischen Wirkungsgrad, CO<sub>2</sub>-Ausstoß

In /36/ werden Energieerzeugungsanlagen auf der Basis von Brennstoffzellen in die Teilsysteme

- Brennstoffaufbereitung und Reaktionsluftkonditionierung
- Brennstoffzellenstapel
- Spannungsumwandlung und
- anlageninterne Energieversorgung und Prozesssteuerung

unterteilt und deren Teillastwirkungsgrade definiert (Abb. 8-17).

Durch Multiplikation der einzelnen Wirkungsgrade ergibt sich der elektrische Gesamtwirkungsgrad des Systems.



Wirkungsgrade der Teilsysteme zur Ermittlung des Stromwirkungsgrades:

$$\eta_{el,Ref} = \frac{\dot{n}_{H_2} \cdot H_{u,H_2}}{\dot{n}_{EG} \cdot H_{u,EG}} \quad \eta_{el,BZ} = \frac{P_{DC}}{\dot{n}_{H_2} \cdot H_{u,H_2}} \quad \eta_{el,WR} = \frac{P_{AC}}{P_{DC}} \quad \eta_{el,mech} = \frac{P_{el}}{P_{AC}}$$

Abb. 8-17: Teilsysteme von Brennstoffzellen-Anlagen und deren Wirkungsgrade zur Ermittlung des elektrischen Gesamtwirkungsgrades /36/

Die ausgekoppelten Wärmeströme  $\dot{Q}_{Ref}$  und  $\dot{Q}_{BZ}$  sind in die Berechnung der Teilsystem-Wirkungsgrade einzubeziehen, um den Gesamtwirkungsgrad zu bestimmen. Da die Wärmeauskopplung aus dem Gesamtsystem sehr vom Anlagenaufbau abhängig ist und hierfür keine allgemein gültigen Annahmen getroffen werden können, wird auf den Gesamtwirkungsgrad nicht weiter eingegangen.

Die Wirkungsgrade der beiden letzteren Teilsysteme (Spannungsumwandlung und anlageninterner Verbrauch) sind abhängig von den technischen Eigenschaften der verwendeten Geräte, so dass deren Einflüsse auf den elektrischen Gesamtwirkungsgrad

nicht genau spezifiziert werden können. Für die weiteren Betrachtungen wird deshalb eine **Bilanzgrenze** gezogen, die nur die Teilsysteme Gasaufbereitung und Brennstoffzellen-Stack umfasst.

Zur Bewertung der im Folgenden ermittelten elektrischen Wirkungsgrade müssen zunächst die angesetzten Prämissen für deren Berechnung erläutert werden.

**Prämissen zur Ermittlung der elektrischen Wirkungsgrade:**

- Der Wasserstoffumsatz in der Brennstoffzelle sei 100 %; Verluste im Stack ergeben sich nur aus der Überströmung mit einer Stöchiometrie  $H > 1$  (gemäß den Überlegungen in Kapitel 6.3).
- Der elektrische Eigenenergiebedarf wird nicht in die Berechnung einbezogen, es wird somit der theoretisch maximal mögliche Wirkungsgrad errechnet.
- Die eingesetzte Gesamtmenge an Methan wird errechnet aus  $\dot{V}_{CH_4} = \dot{V}_{CH_4,Ref} + \dot{V}_{CH_4,Br}$  gemäß Kapitel 7.2 und 8.4.2.
- Der im Brenner zu erzeugende Wärmestrom entspricht dem im Reformierprozess benötigten Wärmestrom  $\dot{H}_{erford}$  unter Beachtung des Wärmeübergangswirkungsgrades  $E$  für Reformer und Verdampfer (Gl. 8-22).
- Der Heizwert des Prozessgases wird berücksichtigt (Gl. 8-16).

Um die Zusammenhänge zwischen elektrischer Brennstoffzellenleistung und dem Bedarf an Eduktgas darstellen zu können, wurden folgende Berechnungen unter Beachtung der Prämissen durchgeführt:

- Ermittlung des Eduktgasmolenstromes  $R'$  für die Reformierung (zur Erzeugung der erforderlichen Wasserstoffmenge für die Brennstoffzelle)
- Ermittlung des im Brenner benötigten Molenstromes an Eduktgas  $\dot{V}_{Br}$  zur Erzeugung des für die Reformierung erforderlichen Wärmestromes mit Beachtung des Wärmestromes aus der Prozessgasverbrennung, betrachtet für ein System mit bzw. ohne Konditionierer
- Variation von Eduktgaszusammensetzung ( $CH_4$  bzw. G21), Prozesswasserüberschuss  $S$ , Luftüberschuss in der Selox L, Betriebsüberdruck im Reformierreaktor D und Wärmeübergangswirkungsgrad  $E$  an Reformer und Verdampfer
- Für die Berechnungen mit dem Grenzgas G21 wird ein Heizwert von 962 kJ/mol zugrunde gelegt (siehe Tabelle 7-2 und Tabelle 4-6).
- Für ein Reformersystem mit Konditionierer wird angenommen, dass 90 % des nutzbaren Enthalpiestromes aus dem Reformat auf das Eduktgas übertragen werden und sich somit der Bedarf an Brenner-Eduktgas reduziert (siehe Kapitel 8.4.2).

$$\text{Mit Gl. 8-22 und Gl. 8-23 gilt dann } \dot{H}_{\text{erford,Kondi}} = \dot{H}_{\text{erford}} - 0,9 \cdot \dot{H}_{\text{Ref,aus,nutzbar}} \quad \text{Gl. 8-32}$$

Mit steigender Reformiertemperatur wird die Wasserstoffausbeute höher, der Methangehalt im Reformat sinkt und damit auch der Heizwert des Prozessgases. Der dadurch entstehende Mehrbedarf an Zusatzheizung wird teilweise kompensiert durch die Abnahme des erforderlichen Wärmestromes, weil weniger Eduktgas zu reformieren ist. Durch die Variation der Reformierbedingungen können sich also unterschiedliche Wirkungsgrade auf Grund des abweichenden Bedarfs an Eduktgas ergeben. Deshalb sind die zur Ermittlung der Wirkungsgrade zugrunde gelegten Parameter genau zu definieren.

**Definition der Reformierbedingungen zur Ermittlung der Bezugswerte:**

- Stöchiometrie der Prozesswasserdosierung S = 4
- Rest-Methangehalt im trockenen Reformat nach Reformer C = 3,0 %
- Überdruck im Reformer 200 mbar D = 200
- Wärmeübergangswirkungsgrad E = 0,7
- Luftdosierung zur Selox mit Stöchiometrie L = 4
- Eduktgas ist reines Methan mit einem bekannten Heizwert von 803 kJ/mol.

Für diese definierten Reformierbedingungen ergeben sich mit den Formeln in Abb. 8-17 die elektrischen Teilwirkungsgrade und der elektrische Gesamtwirkungsgrad wie in Abb. 8-18 dargestellt. Erwartungsgemäß wird der elektrische Wirkungsgrad des Stacks mit steigendem Wasserstoffüberschuss H geringer. Gleichzeitig steigt der elektrische Reformerwirkungsgrad, da durch die Nutzung des Prozessgases im Brenner weniger Brenngas zur Erzeugung der Prozesswärme benötigt wird. Durch die Einbindung eines Konditionierers (siehe Kapitel 8.4.2) kann der elektrische Wirkungsgrad deutlich erhöht werden. Bei den definierten Reformierbedingungen ist somit ein maximaler elektrischer Gesamtwirkungsgrad für das System aus Reformer und Brennstoffzellenstack von ca. 30 % möglich. Der theoretisch maximal mögliche elektrische Gesamtwirkungsgrad von 39 % wird bei Beachtung der o. g. Prämissen für E = 1 und bei Einbindung eines Konditionierers erreicht.

Für ein System ohne Prozessgasrückführung zum Brenner können die ermittelten Werte für den elektrischen Reformerwirkungsgrad bei H = 1 über alle Laststufen festgeschrieben werden. Für die definierten Bedingungen ergibt sich demzufolge ein elektrischer Reformerwirkungsgrad von 60 – 63 %. Das Verhältnis von Reformier- zu Brenner-Eduktgas beträgt dann 1,4 bzw. 1,6 für ein System mit Konditionierer. Der elektrische Gesamtwirkungsgrad wird in diesem Fall entsprechend dem elektrischen Stack-Wirkungsgrad mit steigendem Wasserstoffüberschuss H geringer als bei einem System mit Prozessgasrückführung.

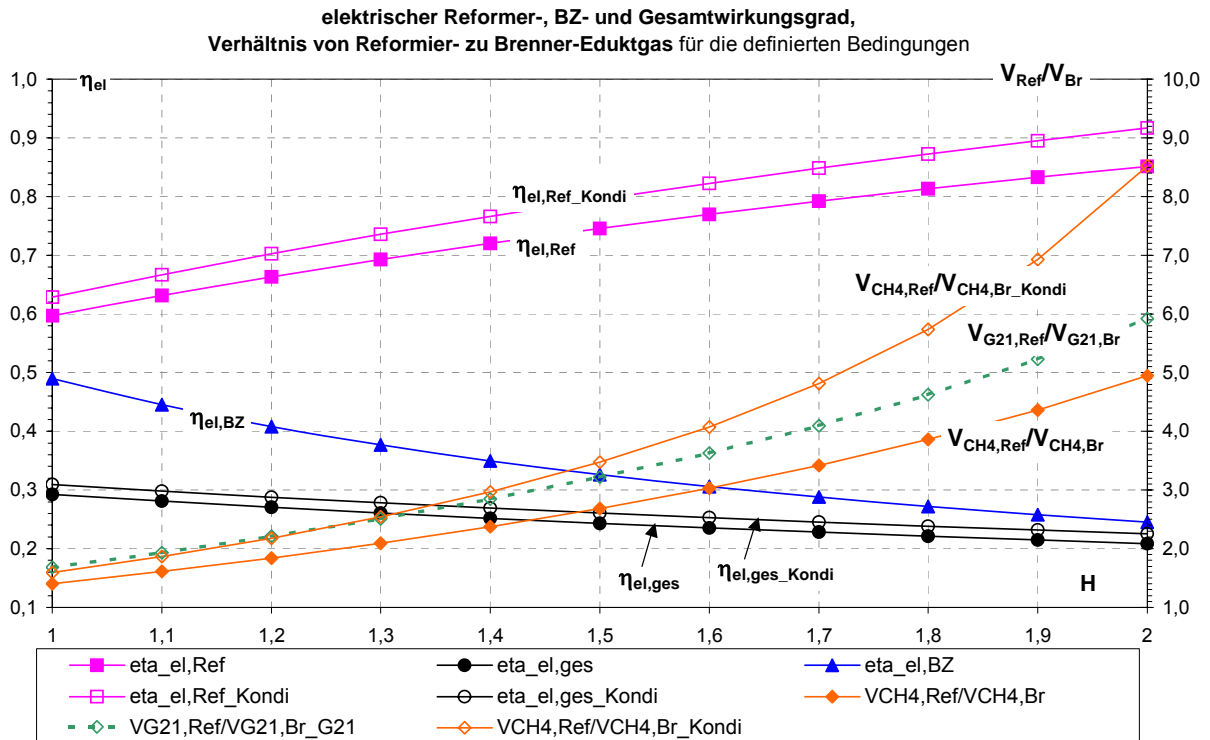


Abb. 8-18: elektrischer Reformer-, BZ- und Gesamtwirkungsgrad sowie Verhältnis von Reformier- zu Brenner-Eduktgas für die definierten Reformierbedingungen in Abhängigkeit vom Wasserstoffüberschuss  $H$

Für eine Sensibilitätsanalyse wurde jeweils ein Parameter gegenüber den definierten Bedingungen geändert und die Abweichung des elektrischen Wirkungsgrades ermittelt (Abb. 8-19 und Abb. 8-20). Erwartungsgemäß hat der Wärmeübergang an Reformer und Verdampfer (ausgedrückt durch den Wärmeübergangswirkungsgrad  $E$ ) den größten Einfluss auf den elektrischen Wirkungsgrad, da sich der Bedarf an Brenner-Eduktgas mit steigendem Wert  $E$  verringert. Die Variation des Prozesswasserüberschusses  $S$  bzw. des Methanumsatzes haben dagegen geringere Auswirkungen auf den elektrischen Wirkungsgrad. Zur Abschätzung der Abweichungen beim Einsatz von Erdgas statt Methan wurde auch die Änderung der elektrischen Wirkungsgrade für die Reformierung des Grenzgases G21 (Tabelle 7-2) bei den definierten Bedingungen ermittelt und dargestellt. Der Einfluss des Betriebsüberdruckes erwies sich im Parameter-Bereich (Tabelle 7-1, bis 500 mbar) als so gering, dass diese Werte nicht aufgeführt werden.



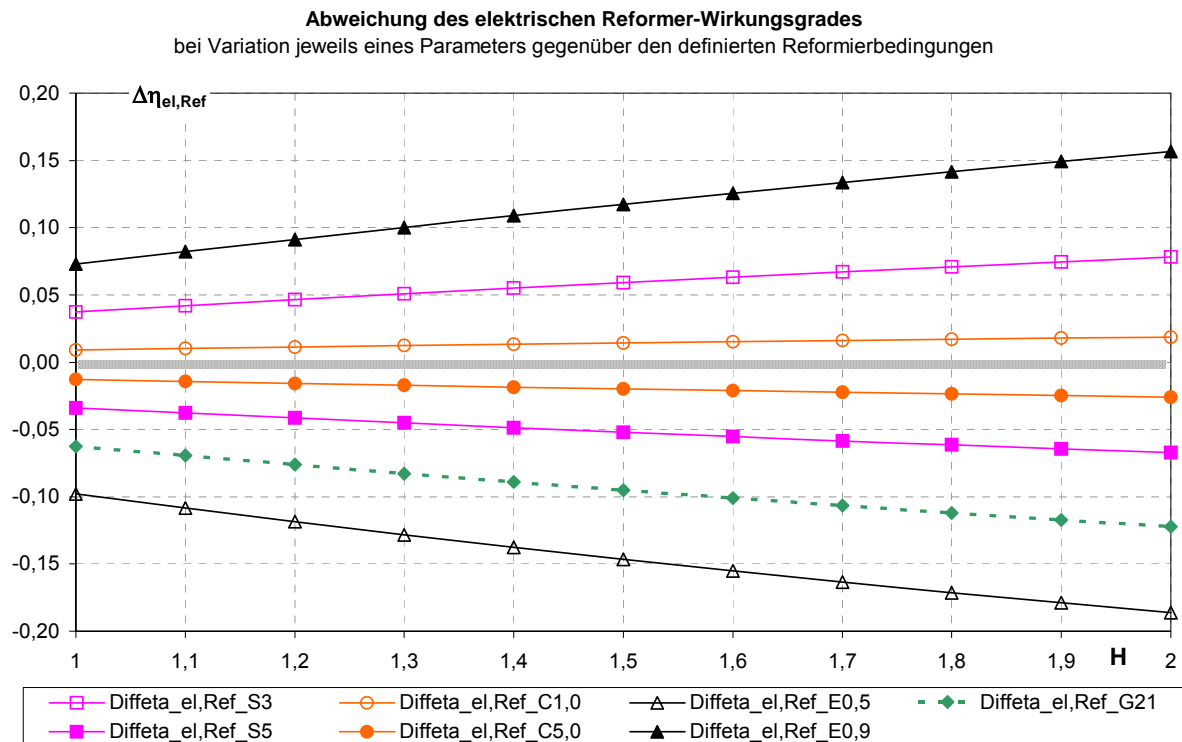


Abb. 8-19: Abweichung des elektrischen Reformerwirkungsgrades bei Variation einzelner Parameter in Abhängigkeit vom Wasserstoffüberschuss H

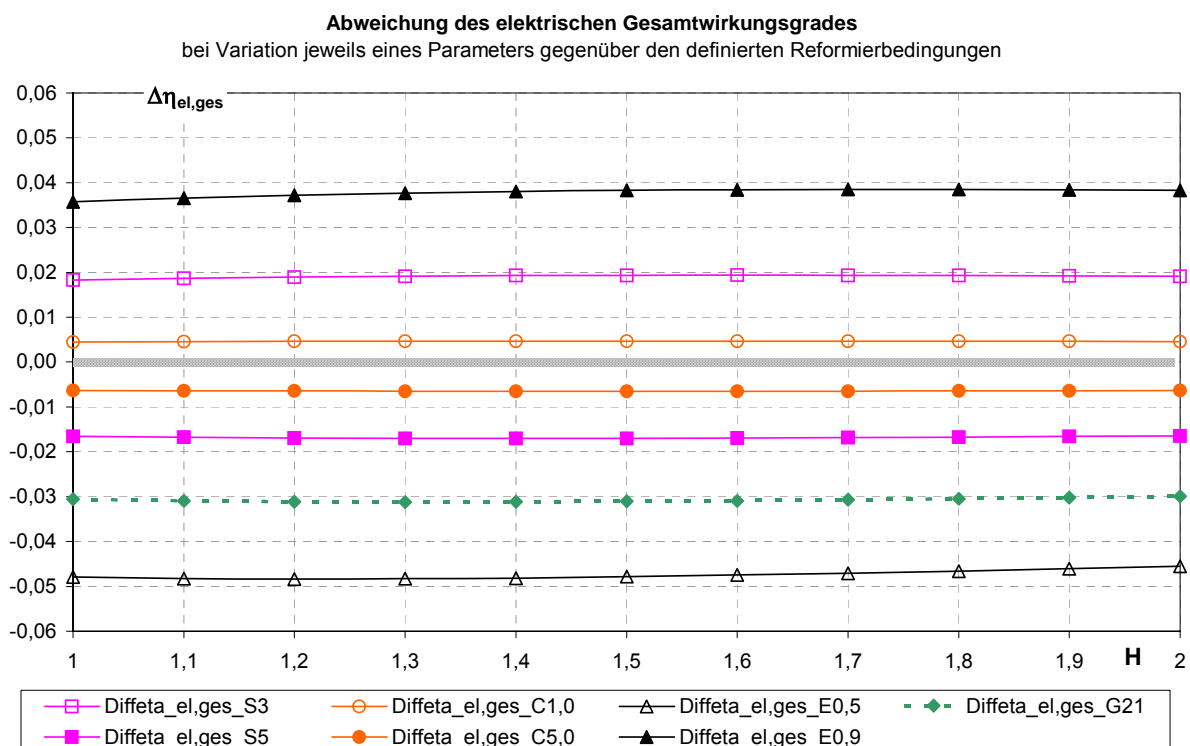


Abb. 8-20: Abweichung des elektrischen Gesamtwirkungsgrades bei Variation einzelner Parameter in Abhängigkeit vom Wasserstoffüberschuss H

Die im Gesamtprozess anfallende Menge  $\text{CO}_2$  ist analog zu den o. g. Überlegungen abhängig vom elektrischen Gesamtwirkungsgrad. In Abb. 8-21 ist der  $\text{CO}_2$ -Ausstoß je kW erzeugter elektrischer Leistung bei der Reformierung von Methan (mit und ohne Einbindung eines Konditionierers) bzw. von G21 unter den o. g. definierten Reformierbedingungen dargestellt. (Der theoretisch minimal im Abgas anfallende Molenstrom an  $\text{CO}_2$  von 11,6 mol/h je kW erzeugter elektrischer Leistung ergibt sich wiederum für  $E = 1$  und bei Einbindung eines Konditionierers.)

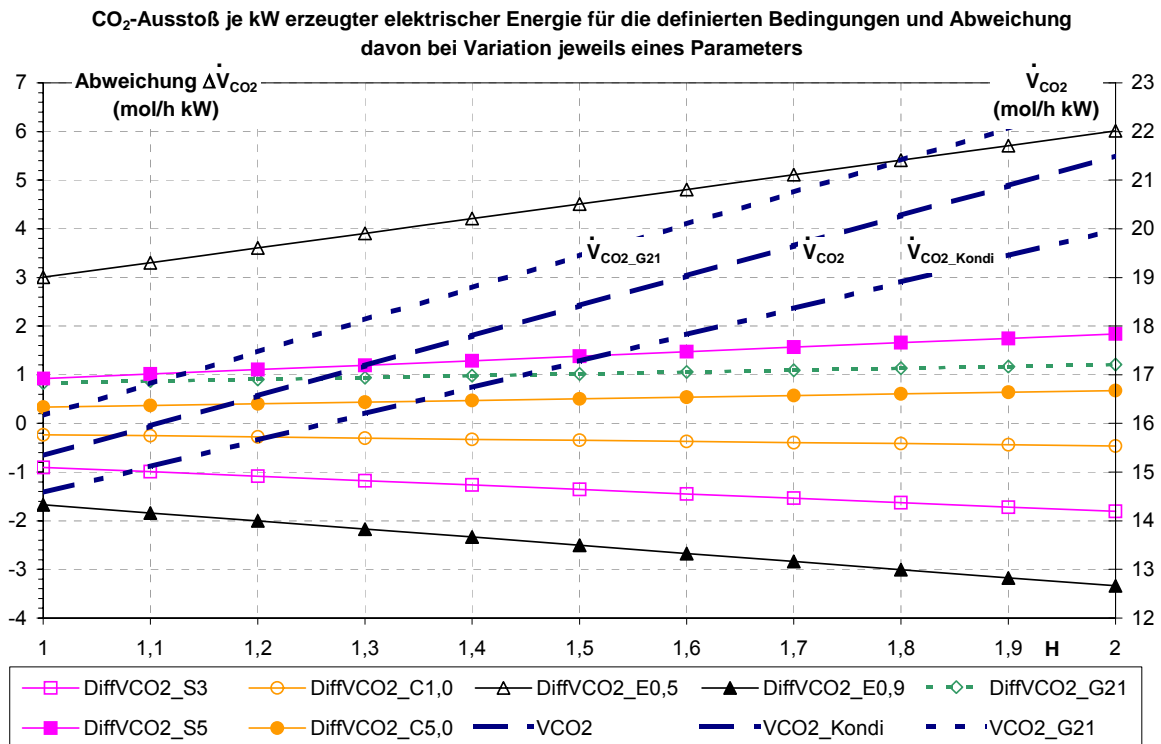


Abb. 8-21:  $\text{CO}_2$ -Ausstoß je kW erzeugter elektrischer Leistung für die definierten Bedingungen und Abweichungen davon bei Variation einzelner Parameter in Abhängigkeit vom Wasserstoffüberschuss H

Bei Betrachtung der Prämissen und der definierten Bedingungen ergeben sich die weiteren **Einflüsse** auf die elektrischen Wirkungsgrade und den Gesamtwirkungsgrad:

- Wasserstoffstöchiometrie H für die Brennstoffzelle möglichst nahe dem Wert 1
- Prozesswasserüberschuss S muss optimiert sein
- hoher Reformierwirkungsgrad, geringer Rest-Methangehalt C nach Reformierung
- hoher Wärmeübergang im Reformierprozess (Wandverluste und Übergangsverluste vermeiden, Restenthalpie des Abgases so gering wie möglich)
- elektrischer Eigenenergiebedarf muss gering sein
- für einen hohen Gesamtwirkungsgrad muss die Wärmenutzung optimiert werden

## 9 Zusammenfassung und Ausblick

Die stationäre Energieversorgung befindet sich in einer Umbruchphase. Ein wesentlicher Trend ist die Dezentralisierung der Strom- und Wärmebereitstellung und die Entwicklung wirkungsgradverbesserter Energieumwandlungstechniken, die den hohen Anteil klimarelevanter Schadstoffemissionen der konventionellen Technik reduzieren können. An die Brennstoffzellen-Technologie wird die Erwartung geknüpft, dass langfristig ein wesentlicher Beitrag zur Reduktion des Verbrauchs fossiler Energieträger, der Emission von Schadstoffen und ein wachsender, ökologisch orientierter Markt erschlossen werden kann. Da eine Wasserstoffinfrastruktur auf Basis regenerativer Energie erst längerfristig zu realisieren ist, stellt die Bereitstellung des Wasserstoffs aus fossilen Brennstoffen eine kurzfristige Alternative dar, um Brennstoffzellen als Brücke in eine zukünftige solare Wasserstoffwirtschaft zu etablieren. Als Primärenergieträger ist Erdgas von besonderer Bedeutung und auf Grund der ausgebauten Infrastruktur und der technisch relativ einfachen Reformierung aus heutiger Sicht der am besten geeignete Brennstoff. Allerdings sind Erdgasreformer zur Versorgung von Brennstoffzellen im kleinen Leistungsbereich kommerziell noch nicht verfügbar.

Daraus entstand die **Motivation** zur Ausarbeitung der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Zusammenhänge, die in vereinfachten Formeln in Abhängigkeit von den Prozessparametern dargestellt werden. Sie dienen als Grundlage für Auslegung und Konstruktion von Komponenten integrierter Erdgas-Dampfreformer für PEM-Brennstoffzellenanlagen.

Die betrachtete Anlage besteht im Wesentlichen aus den **Komponenten**:

- Gasaufbereitung: Entschwefelung, Dampfreformer mit externem Erdgas-Wasserstoff-Brenner, CO-Konvertierungsstufen, Selektive Oxidation, Prozesswasser-Aufbereitung
- PEM-Brennstoffzellenstapel aus mehreren Einzelzellen: mit Anode, an der das Reformat zugeführt wird, Katode, zu der das Oxidans geleitet wird und Protonen leitender Membran als Elektrolyt sowie Kühlzellen zur Wärmeabfuhr aus dem Stack
- Gas- und Wärmemanagement: Konditionierung der Reformateintrittstemperatur in den Stack, Katodenluftkonditionierung, Primär-Kühlkreis zur Regelung der Stacktemperatur, Sekundär-Kühlkreis zur Wärmeauskopplung, Abgasführung

Es werden die folgenden **Prozessstufen** durchlaufen:

- die Edukte entschwefeltes Erdgas und deionisiertes Prozesswasser werden gemischt, verdampft und auf Reformiertemperatur erwärmt
- im Reformierreaktor werden die Edukte zu Wasserstoff, CO<sub>2</sub> und CO umgesetzt

- in den CO-Konvertierungsstufen (Shift) läuft die homogene Wassergasreaktion ab und der CO-Anteil wird auf unter 1 Vol% reduziert
- durch Beimischung von Luftsauerstoff wird der CO-Gehalt in der Selox weiter reduziert, so dass im Reformat zur Versorgung der PEM-Brennstoffzelle nur noch Spuren im ppm-Bereich vorhanden sind; angestrebt werden CO-Gehalte  $< 20$  ppm
- in der PEM-Brennstoffzelle wird anodenseitig das auf die gewünschte Temperatur konditionierte Reformat zugeführt; katodenseitig befeuchtete, erwärmte Luft als Oxidans
- durch den Elektrolyten, die Polymer-Elektrolyt-Membran, gelangen die  $H^+$ -Protonen auf die Katodenseite, die Elektronen fließen über einen äußeren Stromkreis – der zugeführte Wasserstoff wird mit dem Sauerstoff der Katodenluft zu Wasser umgesetzt
- die im Prozessgas aus dem Stack noch enthaltenen Anteile an Wasserstoff und Methan werden im Brenner des Reformers verbrannt und der entstehende Wärmestrom zur oben beschriebenen Edukterwärmung und Reformierreaktion genutzt

Funktionsweise, Wirkungsgrad, Lebensdauer, Wirtschaftlichkeit und Kosten von PEM-Brennstoffzellenanlagen mit integrierten Erdgas-Dampfreformern werden durch diverse Faktoren beeinflusst. Die für Funktion und Wirkungsgrad entscheidenden **Einflussfaktoren** sind:

- Effizienz des Stacks – Wasserstoff- und Luftbedarf der Brennstoffzelle (Stöchiometrie H bzw. B)
- Umwandlungswirkungsgrad und Effizienz des Reformers – Rest-Methangehalt C abhängig von Reformiertemperatur, Wasserdampfüberschuss und Druck
- Umwandlungswirkungsgrad der CO-Konvertierungsstufen
- Wärmenutzung – Effizienz von Wärmeerzeugung, Wärmeübergang und Wärmeauskoppelung
- energieoptimierte periphere Einrichtungen, elektrischer Eigenenergiebedarf

Aus der Analyse der Einflussfaktoren auf die einzelnen Betriebsstufen (Kapitel 8) lassen sich die optimalen **Betriebsparameter** für die modellierte Energieerzeugungsanlage ableiten und die wichtigsten wie folgt zusammenfassen:

- geringer Wasserstoff- und Luftüberschuss für den Betrieb der Brennstoffzelle – möglichst  $H < 1,2$ ,  $B < 2$
- Temperatur im Reformierreaktor zwischen 600 und 750 °C
- S/C-Verhältnis 4 bis 5
- konstruktive Gestaltung von Reformer und Verdampfer für effektiven Wärmeübergang optimieren – dadurch verringert sich der einzusetzende Eduktgas-Volumenstrom und die zusätzlich zur Restgasverbrennung benötigte Erdgasmenge

- Kühlwasserrücklauftemperaturen zur Wärmeauskopplung so gering wie möglich – bei Auskopplung in den Heizkreis von Gebäuden werden jedoch Temperaturen unter 40 °C kaum realisierbar sein

Je nach Reformierbedingungen, S/C und Betriebsüberdruck ergeben sich unterschiedliche Gaszusammensetzungen, die sich in den Stoffwerten widerspiegeln. Für die Auslegung von Anlagenkomponenten sind neben den Volumenströmen insbesondere die Stoffwerte der Prozessgase von Interesse, die mehr oder weniger von den Betriebsparametern abhängig sind.

Für die Parameter-Bereiche nach Tabelle 7-1 wurden die interessierenden Größen ermittelt und die Zusammenhänge in **vereinfachten Formeln** erfasst. Diese sind aus dem Anhang, Kapitel 10.6 zu entnehmen für

- erforderliche **Molenströme** an Eduktgas, Prozesswasser, Stackluft und Brenner-Erdgas
- Molenströme an Reformat je Reaktionsstufe, Prozessgas und Prozessluft nach Stack, Abgas aus den Prozessgasen und dem Brenner-Erdgas
- **Stoffwerte** dieser Molenströme: scheinbare molare Masse  $M_m$ , die Gaskonstante der Mischung  $R_m$ , die molare Wärmekapazität  $C_p$ , die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  und die kinematische Viskosität  $\eta$

Außerdem werden in Kapitel 8 vereinfachte Formeln zur Ermittlung folgender Werte aufgestellt

- für den Reformer (Kapitel 8.1):
  - mittlere Reformertemperatur bei bekanntem  $\text{CH}_4$ -Anteil im Produktgas
  - erforderlicher Wärmeeintrag für Verdampfung, Erwärmung und Reformierreaktion aus den Enthalpiegrößen
- für Shift und Selox (Kapitel 8.2 und 8.3):
  - frei werdende Wärmemenge je umgesetztem Anteil an CO
- nach Selox (Kapitel 8.4.1): Taupunkt des Reformats
- nach Stack (Kapitel 8.4.2):
  - Molenströme an  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2$
  - Heizwert des Prozessgases
  - Zusammensetzung der Prozessluft
- für den Brenner (Kapitel 8.4.2):
  - erforderlicher Erdgas-Molenstrom zur Erzeugung der Prozesswärme mit Hilfe der Variablen E als Wärmeübergangswirkungsgrad an Reformer und Verdampfer
  - nutzbarer Enthalpiestrom zur Erwärmung der Edukte bei Einbindung eines Konditionierers

- für den Abgasweg (Kapitel 8.4.3):
  - Abgasmolenstrom
  - Wasserdampfmolenstrom im Abgas
- für die Gesamtanlage (Kapitel 8.4.4 und 8.5):
  - Prozesswasserbilanz
  - elektrischer Wirkungsgrad der Teilsysteme Reformer und Brennstoffzellenstack
  - theoretisch maximal erreichbarer elektrischer Gesamtwirkungsgrad
  - Molenstrom an  $\text{CO}_2$  im Abgas in Abhängigkeit von den Reformierbedingungen

Diese vereinfachten Formeln und die Ausführungen in den Kapiteln 7 und 8 bilden die Grundlage für weitergehende Berechnungen sowie die Auslegung und Bilanzierung von Anlagenkomponenten.

Zur Entstehung der vorliegenden Arbeit haben Entwicklungsarbeiten ausgehend von einem Pilotprojekt im TGZ Riesa-Großenhain maßgeblich beigetragen. Im Rahmen von Technologieprojekten wurde eine Brennstoffzellen-Anlage mit integriertem Erdgas-Dampfreformer durch Partner in einem Innovationsnetzwerk entwickelt und als Feldtestanlage inhouse4000 erstmalig auf der Hannover-Messe 2005 vorgestellt. Auf die Historie dieser Projekte wird im Anhang, Kapitel 10.1, kurz eingegangen.

## 10 Anlagen

### 10.1 Innovationsnetzwerk zur Entwicklung von Brennstoffzellenanlagen

Im Technologieorientierten Gründerzentrum (TGZ) des Landkreises Riesa-Großenhain wurde 1996 das Pilotprojekt „Innovative umweltschonende Energietechniken“ initiiert. Wissenschaftlicher Partner war das Fraunhofer-Institut Solare Energiesysteme Freiburg (FhG-ISE). Im Rahmen dieses Projektes wurde 1996 die europaweit erste in ein Hausenergiesystem integrierte Brennstoffzelle im TGZ in Betrieb genommen, die zunächst mit reinem Wasserstoff betrieben wurde. Nach weiteren Entwicklungsarbeiten am FhG-ISE /62/ konnte Anfang 1998 der erste Erdgaskompaktreformer Deutschlands im TGZ installiert werden, der wasserstoffreiches Reformat zur Versorgung der Brennstoffzelle lieferte (Abb. 10-1). Das erzeugte Reformat wurde in einem Flaschenbündel zwischengespeichert und stand als druckbeaufschlagtes Brenngas für die Brennstoffzellenanlage zur Verfügung. Beide Anlagen liefen als Demonstration einer dezentralen Energieversorgung bis Ende 1999. Im anschließenden Technologieprojekt wurde ein Netzwerk aus zunächst vier Partnern mit folgenden Kernkompetenzen aufgebaut:

- |  |  |
|--|--|
| - TU Bergakademie Freiberg - IWTT      | Reformerentwicklung, Gesamtkonzeption  |
| - DBI-GUT Freiberg                     | Brennerentwicklung, Zertifizierung   |
| - Schalt- und Regeltechnik GmbH Berlin | Stackentwicklung, Brennstoffzellenfertigung  |
| - ZTS GmbH                             | TGZ als Versuchsplattform, Know-how-Träger durch die Erkenntnisse aus dem Pilotprojekt |



Abb. 10-1: Erdgaskompaktreformer und Brennstoffzellenanlage, Pilotprojekt im TGZ Riesa-Großenhain, Stand 1998

Unter Mitarbeit der Netzwerkpartner erfolgte bis Mitte 2003 zunächst der Übergang von zwei einzelnen Demonstrationsanlagen (Dampfreformer zur Wasserstofferzeugung und Brennstoffzellenanlage separat) zu einer kompletten Versuchsanlage mit einem um ca. 50 %

verkleinerten Anlagenvolumen. Auf der Hannover-Messe 2005 wurde dann die erste Anlage der 2. Generation unter dem Markennamen inhouse4000 vorgestellt, in deren Entwicklung alle bisherigen wissenschaftlichen und technischen Erkenntnisse eingeflossen sind. Bis heute wird die Weiterentwicklung der Anlagentechnik durch das Netzwerk vorangetrieben und Partner mit speziellem Know-how erweitern dieses Netzwerk ständig.



Leistungsdaten:



Nennleistung, el.	max. 4 kW
th.	2 - 8 kW
Erdgasverbrauch	max. 1,5 m³/h
Wirkungsgrad	60 - 90 %
Stromkennzahl	0,35
Wärmeauskopplung	50 / 70 °C
Kaltstart	ca. 2 h
Leistungsänderung von 30% auf 100%	max. 15 min
Komponententests	seit 1996
Anlagentests	seit 2001
Abmessungen	800x1690x1200
Masse	ca. 250 kg

\* Referenzleistung des PEM-Stacks unter Standardbedingungen

Abb. 10-2: Feldtestanlage inhouse4000 /32/



## 10.2 Berechnung von Enthalpie, Entropie, Gleichgewichtskonstanten

Bei bekannter Enthalpieänderung eines Stoffes oder einer chemischen Reaktion kann die Wärmemenge bestimmt werden, die von diesem Stoff oder bei dieser Reaktion aufgenommen oder abgegeben wurde. Alle in dieser Arbeit betrachteten Stoffe (außer Wasser) liegen gasförmig vor und werden als ideales Gas betrachtet. Für die Enthalpie- und Entropieberechnung des Wassers ist eine gesonderte Betrachtung notwendig, da hier die Verdampfungsenthalpie beachtet werden muss. Da vorausgesetzt wird, dass nur geringe Betriebsüberdrücke auftreten, wird vereinfachend angenommen, dass bis  $T \leq 373,15 \text{ K}$  das Wasser in flüssiger Form und ab  $T > 373,15 \text{ K}$  gasförmig vorliegt.

Grundlage zur Bestimmung der Stoff- und Reaktionsgrößen bilden die molaren Wärmekapazitäten, die in Form einer Approximation angegeben werden.

$$C_p = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + \frac{E}{T^2} \quad \text{in } \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad \text{Gl. 10-1}$$

Die Enthalpie- und Entropieänderung sind abhängig von der Temperatur und errechnen sich aus:

$$H_2 - H_1 = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT \quad \text{in } \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \text{Gl. 10-2}$$

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} \quad \text{in } \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad \text{Gl. 10-3}$$

Durch Integration dieser Gleichungen erhält man die Enthalpie und Entropie eines Stoffes bei einer beliebigen Temperatur, wobei die Werte bei  $T = 298,15 \text{ K}$  ( $25^\circ \text{C}$ ) der Enthalpie bzw. Entropie unter Standardbedingungen entsprechen:

$$H(T) = A \cdot T + \frac{B}{2} \cdot T^2 + \frac{C}{3} \cdot T^3 + \frac{D}{4} \cdot T^4 - \frac{E}{T} + F \quad \text{in } \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \text{Gl. 10-4}$$

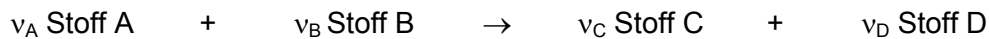
$$S(T) = A \cdot \ln T + B \cdot T + \frac{C}{2} \cdot T^2 + \frac{D}{3} \cdot T^3 - \frac{E}{2 \cdot T^2} + G \quad \text{in } \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad \text{Gl. 10-5}$$

Im „Chemistry Webbook“ des National Institute of Standards and Technology [75] sind für die interessierenden Stoffe im Temperaturbereich zwischen 298–1500 K die einzusetzenden Faktoren (Tabelle 10-1) angegeben, wobei hier für  $T$  mit dem Wert  $\delta = T/1000$  zu rechnen ist. Mit diesen Faktoren können die Enthalpie- und Entropiegrößen der Stoffe und somit auch Enthalpie- und Entropieänderungen bei den chemischen Reaktionen in den einzelnen Prozessstufen in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt werden.

Tabelle 10-1: Faktoren zur Berechnung von  $C_p$ ,  $\Delta H$  und  $\Delta S$  aus /75/, T ist zu ersetzen durch den Wert  $\delta = T/1000$  (in K/1000)

	A	B	C	D	E	F	G
H <sub>2</sub>	33,1078	-11,508	11,6093	-2,8444	-0,1597	-9,992	172,788
O <sub>2</sub>	29,659	6,137261	-1,1865	0,09578	-0,2197	-9,8614	237,948
N <sub>2</sub>	26,092	8,218801	-1,9761	0,15927	0,04443	-7,9892	221,02
CH <sub>4</sub>	-0,703	108,4773	-42,522	5,86279	0,67857	-76,844	158,716
CO	25,5676	6,09613	4,05466	-2,6713	0,13102	-118,01	227,367
CO <sub>2</sub>	24,9974	55,18696	-33,691	7,94839	-0,1366	-403,61	228,243
H <sub>2</sub> O <sub>fl</sub>	-203,61	1523,29	-3196,4	2474,46	3,85533	-256,55	-488,72
H <sub>2</sub> O <sub>g</sub>	30,092	6,832514	6,79344	-2,5345	0,08214	-250,88	223,397

Die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H$ , die Reaktionsentropie  $\Delta_R S$ , die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$  und die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  einer jeden Reaktion



bei der Temperatur  $T_R$  ergeben sich mit den stöchiometrischen Faktoren  $\nu_i$  nach den Formeln:

$$\Delta_R H(T_R) = \sum \nu_i \cdot H_i(T_R) = \nu_C \cdot H_C(T_R) + \nu_D \cdot H_D(T_R) - \nu_A \cdot H_A(T_R) - \nu_B \cdot H_B(T_R) \quad \text{Gl. 10-6}$$

$$\Delta_R S(T_R) = \sum \nu_i \cdot S_i(T_R) \quad \text{Gl. 10-7}$$

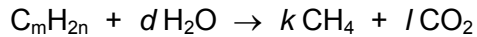
$$\Delta_R G(T_R) = \Delta_R H(T_R) - T_R \Delta_R S(T_R) \quad \text{Gl. 10-8}$$

und somit ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  der Reaktion bei der Temperatur  $T_R$  (für ideale Gase nur von der Temperatur abhängig, Werte für  $p = p_N$  und  $T = T_R$  ermitteln):

$$K_p = e^{-\frac{\Delta_R G(T_R)}{R_a T_R}} = \frac{p_C^{\nu_C} \cdot p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}} = \prod \frac{p_{i, \text{Prod}}^{\nu_i}}{p} \prod \frac{p}{p_{i, \text{Ed}}^{\nu_i}} \quad \text{Gl. 10-9}$$

### 10.3 Reichgasreaktion

Die im Erdgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe reagieren mit Wasserdampf bei Temperaturen um 550 °C bei der so genannten Reichgasreaktion nach der folgenden Formel:



$$\text{mit } d = m - 0,5 n; \quad l = 0,5 d; \quad k = m - l$$

Geht man von einem Einsatzstoffgemisch von 1 m<sup>3</sup>/h (44,61 mol/h) Erdgas VNo und einem Wasserdampf-Erdgas-Verhältnis S' von 3,5 aus, so ergeben sich die Berechnungsschritte zur Ermittlung des Einsatzstoffgemisches nach der Reichgasreaktion gemäß Tabelle 10-2.

Tabelle 10-2: Ermittlung des Einsatzstoffgemisches nach der Reichgasreaktion am Beispiel der Zusammensetzung von VNo (siehe Tabelle 7-2)

Eduktgas	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6+</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Summe	
Zusammensetzung trocken	89,63	5,52	1,08	0,25	0,04	0,03	1,05	2,4	0,0	100	Vol%
Molenstrom trocken $\dot{M}_{i, \text{tr}}$	40,0	2,46	0,48	0,11	0,018	0,013	0,47	1,07	0,00	44,6	mol/h
Prozesswasser $\dot{M}_{H_2O} = 3,5 \dot{M}_{tr}$										156,1	mol/h
Reichgasreaktionen $C_m H_{2n} + d H_2O \rightarrow k CH_4 + l CO_2$		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6+</sub>					
$m_i$		2	3	4	5	6					
$n_i$		3	4	5	6	7					
$d_i = m - 0,5 n$		0,5	1	1,5	2	2,5					
$l_i = 0,5 d$		0,25	0,5	0,75	1	1,25					
$k_i = m_i - l_i$		1,75	2,5	3,25	4	4,75					
$k_i \cdot \dot{M}_{i, \text{tr}}$		4,31	1,20	0,36	0,07	0,06					
$l_i \cdot \dot{M}_{i, \text{tr}}$		0,62	0,24	0,08	0,02	0,02					
$d_i \cdot \dot{M}_{i, \text{tr}}$		1,23	0,48	0,17	0,04	0,03					
Methanäquivalent $CH_4 + \sum k_i \cdot \dot{M}_{i, \text{tr}}$	46,00										
CO <sub>2</sub> -Äquivalent $CO_2 + \sum l_i \cdot \dot{M}_{i, \text{tr}}$	1,44										
H <sub>2</sub> O-Äquivalent $H_2O - \sum d_i \cdot \dot{M}_{i, \text{tr}}$	154,2										
Eintrittsgas in Reformer	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Σ			
Molenstrom $\dot{M}_{\text{Ref, Ein}}$	46,00	1,44	0	0	154,2	1,07	0,00	202,7			mol/h
Zusammensetzung	22,7	0,7	0	0	76,1	0,5	0	100			Vol%

Für die Berechnungen ab Kapitel 7 sind somit folgende Eduktmolenströme für dieses Beispiel einzusetzen:

Erdgasdosierung mit  $R' = 44,6 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$  bedeutet einen Molenstrom an  $\text{CH}_4$  von  $R = 46,0 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$  nach der Reichgasreaktion,

die Wasserdosierung mit  $S' = \frac{156,1}{44,6} = 3,5$  ändert sich zu  $S = \frac{154,2}{46,0} = 3,35$  – für ein höheres  $S$  ist also der Eduktmolenstrom an Prozesswasser anzupassen (siehe Kapitel 7.2).

## 10.4 Methanumsatz $\alpha$ und CO-Umsatz $\beta$ bei der Reformierreaktion

Wie in Kapitel 7.3 beschrieben, laufen bei der Dampfreformierung von Methan gleichzeitig drei **Hauptreaktionen** ab, die ihre Gleichgewichtslage gegenseitig beeinflussen /30/:



Für die Ermittlung des Methan- und CO-Umsatzes werden die Molenströme des Reformereintrittsgases (nach der Reichgasreaktion) auf 1 Mol  $\text{CH}_4$  bezogen, so dass sich die folgenden Molanteile je Einsatzstoff ergeben:

Tabelle 10-3: Einsatzstoffgemisch nach Reichgasreaktion bezogen auf 1 Mol  $\text{CH}_4$   
(Beispiel aus Kapitel 10.3)

	$\text{CH}_4$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$	$\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$\Sigma$	
Molenstrom $\dot{M}_{\text{RefEin}}$	46,00	1,44	0	0	154,2	1,07	0,00	202,7	mol/h
bezogen auf 1 Mol $\text{CH}_4$	1	0,0315	0	0	3,352	0,0233	0	4,408	mol/mol
ersetzt als Variable	1	c	-	e	a	d	b		

Es wird angenommen, dass der Anteil  $\text{O}_2$  im Einsatzstoffgemisch vollständig mit entstehendem Wasserstoff zu Wasser umgesetzt wird und es werden die folgenden Variablen definiert:

$\alpha$  – Anzahl der umgesetzten Mole  $\text{CH}_4$  nach Gl. 10-10

$\beta$  – Anzahl der umgesetzten Mole  $\text{CO}$  nach Gl. 10-11

Tabelle 10-4: Rechenschema zur Ermittlung der Partialdrücke der Komponenten nach Gleichgewichtseinstellung

Komponente	Mole zu Beginn der Reaktion	Mole im Gemisch im Gleichgewicht	Partialdruck der Komponente im Gleichgewicht
CH <sub>4</sub>	1	1 - α	$p_{\text{CH}_4} = (1 - \alpha) p / \Sigma V$
H <sub>2</sub> O	a	a - α - β + 2b	$p_{\text{H}_2\text{O}} = (a - \alpha - \beta + 2b) p / \Sigma V$
O <sub>2</sub>	b	-	-
CO	-	α - β	$p_{\text{CO}} = (\alpha - \beta) p / \Sigma V$
CO <sub>2</sub>	c	c + β	$p_{\text{CO}_2} = (c + \beta) p / \Sigma V$
H <sub>2</sub>	e	e + 3α + β - 2b	$p_{\text{H}_2} = (e + 3\alpha + \beta - 2b) p / \Sigma V$
N <sub>2</sub>	d	d	$p_{\text{N}_2} = d p / \Sigma V$
Summe		$\Sigma V = 1 + a + c + d + e + 2\alpha$	$p = \Sigma p_i$

Nach Gl. 10-11 lässt sich β in Abhängigkeit von α ermitteln:

$$K_{p,2} = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(c + \beta)(e + 3\alpha + \beta - 2b)}{(\alpha - \beta)(a - \alpha - \beta + 2b)} \quad \text{Gl. 10-13}$$

Umgestellt nach β ergibt sich eine quadratische Gleichung mit der Lösung:

$$\beta = -A + \sqrt{A^2 + B} \quad \text{für } t_R < 810 \text{ °C, sonst } \beta = -A - \sqrt{A^2 + B} \quad \text{mit} \quad \text{Gl. 10-14}$$

$$A = \frac{K_{p,2}(a + 2b) + c + e + 3\alpha - 2b}{2(1 - K_{p,2})} \quad \text{Gl. 10-15}$$

$$B = \frac{\alpha [K_{p,2}(a + 2b - \alpha) - 3c] + 2bc}{1 - K_{p,2}} \quad \text{Gl. 10-16}$$

Mit Gl. 10-12 lässt sich eine weitere Gleichung zur Ermittlung des Methanumsatzes α herleiten:

$$K_{p,3} = \frac{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{CO}_2}} = \frac{(\alpha - \beta)^2 \cdot (e + 3\alpha + \beta - 2b)^2 \cdot p^2}{(1 - \alpha) \cdot (c + \beta) \cdot (1 + a + c + d + e + 2\alpha)^2} \quad \text{Gl. 10-17}$$

$$p = \frac{(1 + a + c + d + 2\alpha)}{(\alpha - \beta) \cdot (e + 3\alpha + \beta - 2b)} \sqrt{(1 - \alpha) \cdot (c + \beta) \cdot K_{p,3}} \quad \text{Gl. 10-18}$$

Die Summe der Partialdrücke  $p_i$  der Einzelgase muss dem Gesamtdruck  $p$  (absoluter Betriebsdruck) des Prozesses entsprechen. Demzufolge kann nun durch Iteration von α im Bereich von  $0 < \alpha < 1$  mit Hilfe der Gl. 10-14 für  $\beta = f(\alpha)$  und Gl. 10-18 für  $p = f(\alpha)$  der Methanumsatz α und daraus folgend der CO-Umsatz β so ermittelt werden, dass sich der Gesamtdruck  $p$  aus der Summe der Partialdrücke ergibt. Somit können für jede Reformier-temperatur abhängig vom Betriebsdruck die Anteile an CH<sub>4</sub> und CO im Produktgas nach der Reformierstufe errechnet werden.

## 10.5 Formeln und Näherungen zur Berechnung der Stoffgrößen

Tabelle 10-5: Formeln und Näherungen zur Ermittlung von Stoffgrößen für Gasgemische

Stoffgröße	Einheit	Formelzeichen	Formel
<b>für die Einzelgase</b>			
Molanteil = Raumanteil	---	$y_i$	$\frac{n_i}{n} = \frac{V_i}{V} = \frac{p_i}{p} \quad \Sigma y_i = 1$
Masseanteil	---	$x_i$	$\frac{m_i}{m} \quad \Sigma x_i = 1$
Gaskonstante	$\frac{\text{J}}{\text{kg K}}$	$R_i$	$\frac{R_a}{M_i}$
Wärmeleitfähigkeit	$\frac{\text{W}}{\text{m K}}$	$\lambda_i$	Approximationen z. B. in /39/
dynamische Viskosität	$\frac{\text{kg}}{\text{m s}}$	$\eta_i$	Approximationen z. B. in /39/
<b>für das Gasgemisch</b>			
Druck	Pa	$p$	$\Sigma p_i$
Volumen	$\text{m}^3$	$V$	$\Sigma V_i$
Masse	g	$m$	$\Sigma m_i$
Stoffmenge	mol	$n$	$\Sigma n_i$
scheinbare Molmasse	$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	$M_m$	$\Sigma y_i M_i$
Gaskonstante der Mischung	$\frac{\text{J}}{\text{kg K}}$	$R_m$	$\Sigma x_i R_i = \frac{R_a}{M_m}$
molare Wärmekapazität	$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	$C_{pm}$	$\Sigma y_i C_{pi}$
Enthalpie	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$H_m$	$V \Sigma y_i H_i$
Dichte	$\frac{\text{g}}{\text{m}^3}$	$\rho_m$	$\Sigma y_i \rho_i = \frac{p M_m}{T R_a} = \frac{m}{V}$
Wärmeleitfähigkeit /39/	$\frac{\text{W}}{\text{m K}}$	$\lambda_m$	$\frac{1}{2} \left( \Sigma y_i \lambda_i + \frac{1}{\Sigma y_i / \lambda_i} \right)$
kinematische Viskosität	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	$\nu_m$	$\frac{\eta_m}{\rho_m}$
dynamische Viskosität /39/	$\frac{\text{kg}}{\text{m s}}$	$\eta_m$	$\sum \frac{\eta_i}{\sum \frac{y_k}{y_i} \Phi_{ik}}$ $\Phi_{ik} = \frac{\left[ 1 + \left( \frac{\eta_i}{\eta_k} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left( \frac{M_k}{M_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2}{2 \sqrt{2} \left( 1 + \frac{M_i}{M_k} \right)^{\frac{1}{2}}}$

Verwendete Formel zur Berechnung des Dampfdrucks  $p_D$  von Wasserdampf /75/:

$$\log_{10}(p_D) = A - \frac{B}{T + C}$$

$p_D$  absoluter Dampfdruck in bar

$T$  Temperatur in K

Tabelle 10-6: Größen zur Bestimmung des Dampfdrucks von Wasserdampf gemäß /75/

Temperaturbereich (K)	A	B	C
273 – 293	5,40221	1838,675	-31,737
293 – 343	6,20963	2354,731	7,559
344 – 373	5,08354	1663,125	-45,622

Tabelle 10-7: Faktoren zur Ermittlung von Wärmeleitfähigkeit und dynamischer Viskosität aus /39/

	$CH_4$	$CO_2$	$CO$	$H_2$	$N_2$	$O_2$	$H_2O_g$	$H_2O_{fl}$
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_i$ ( $10^{-2}$ W/m K)								
	$\lambda =$	$a + b \cdot t + c \cdot t^2 + d \cdot t^3$						
<b>a</b>	3	1,5	2,3	17,6	2,4	2,4	1,6	56,346
<b>b</b>	1,50E-02	6,97E-03	7,48E-03	5,27E-02	7,17E-03	8,34E-03	9,41E-03	1,86E-01
<b>c</b>	1,06E-05	1,09E-08	-4,95E-06	-4,12E-05	-1,92E-06	-1,97E-06	-1,65E-06	-7,00E-04
<b>d</b>	-6,72E-09	2,25E-10	1,47E-09	3,03E-08	2,99E-10	-5,98E-10	5,96E-09	0,00E+00
Dynamische Viskosität $\eta_i$ (kg/m s)								
	$\eta =$	$a + b \cdot t + c \cdot t^2 + d \cdot t^3$						
<b>a</b>	10,2	13,83	16,58	8,4	16,58	19,23	9,02	1761,8
<b>b</b>	3,30E-02	4,90E-02	4,80E-02	1,93E-02	4,40E-02	5,50E-02	3,89E-02	-47,193
<b>c</b>	-1,64E-05	-1,94E-05	-3,90E-05	-3,00E-06	-1,94E-05	-2,90E-05	-6,60E-06	0,5862
<b>d</b>	-1,49E-09	-4,27E-09	1,79E-08	-9,10E-10	4,37E-09	9,77E-09	-5,00E-10	-2,60E-03

Die vereinfachten Formeln in Tabelle 10-8 gelten im Bereich der Parameter-Variationen gemäß Tabelle 7-1.

Für C und G sind die Prozentwerte einzusetzen (z. B. 5 % oder 0,05).

Beispiele für die Nutzung der Tabelle 10-8:

$$\frac{\dot{V}_{\text{Prod}}}{R} = -0,126 \cdot S \cdot C + 1 \cdot S - 7,35 \cdot C + 3 \quad \text{in } \frac{\text{mol}}{\text{mol}_R}$$

$$R_{\text{Prod,tr}} = C (8361,2 C - 1566,5) + 847,75 \quad \text{in } \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$$

## 10.6 Prozessgrößen und Stoffwerte für Verbundgas Nord

Tabelle 10-8: Vereinfachte Formeln zur Ermittlung von Prozessgrößen und Stoffwerten für Verbundgas Nord

Prozess- stufe	Wert	Einheit	Bereich	$S \cdot C \cdot ( )$	$+ S \cdot ( )$	$+ C \cdot ( )$	$+ 1 \cdot ( )$	Bemerkung
erforderliche Molenströme	$\dot{V}_{H_2,BZ}$	$\frac{\text{mol}}{\text{h kW}}$					$30,33 \frac{\text{mol}}{\text{h kW}} \text{ H P}$	
	$\dot{V}_{\text{Luft},BZ}$	$\frac{\text{mol}}{\text{h kW}}$					$72,21 \frac{\text{mol}}{\text{h kW}} \text{ B P}$	
	$\frac{R}{\dot{V}_{H_2,BZ}}$	$\frac{\text{mol}}{\text{mol}_{H_2,BZ}}$	0,259..0,329			$(0,0831L+2,04)C$ $+0,016L+1,14$	$0,0017 L + 0,25$	
	$\frac{\dot{V}_{H_2O,Prozess}}{R}$	$\frac{\text{mol}}{\text{mol}_R}$			1			
	$\frac{\dot{V}_{\text{Luft,Selox}}}{R}$	$\frac{\text{mol}}{\text{mol}_R}$	0,12..0,3				0,0625 L	trocken
Eduktegemisch Verbundgas Nord Werte gültig für 100 bis 1000 °C	$C_p$	$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	34,7..53,7		$0,77t^2-2,5t+0,66$		$-6,1t^2+34,7t+23,5$	
	$\lambda$	$\frac{10^{-2} \text{ W}}{\text{m K}}$	2,8..16,8		$0,22t^2-0,54t+0,12$		$6,1t^2+5,7t+0,22$	
	$\eta$	$\frac{10^{-6} \text{ kg}}{\text{m s}}$	12,9..38,1		$0,57t^2-0,23t-0,0064$		$-13,5t^2+46t-2,36$	
	$M_{Ed,f}$	$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	17,53..17,74		0,07		17,33	
	$M_{Ed,tr}$	$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	17,14				17,14	16,04 CH <sub>4</sub> 17,48 G21
	$R_{Ed,f}$	$\frac{\text{J}}{\text{kg K}}$	474..469		-1,88		479,7	
	$R_{Ed,tr}$	$\frac{\text{J}}{\text{kg K}}$	485,12				485,12	
	$\frac{\dot{V}_{Ed}}{R}$	$\frac{\text{mol}}{\text{mol}_R}$	3,82..6,63		1		1	



Prozess- stufe	Wert	Einheit	Bereich	$S \cdot C \cdot ( )$	$+ S \cdot ( )$	$+ C \cdot ( )$	$+ 1 \cdot ( )$	Bemerkung
Produkte nach Reformer Werte gültig für 100 bis 1000 °C	$C_p$	$\frac{J}{mol \cdot K}$	31,3..41,6	-4,1t-0,66	0,66t+0,15	53,8t+3,7	4,4t+28,3	
	$\lambda$	$\frac{10^{-2} W}{m \cdot K}$	6,7..29,2	-2,9t <sup>2</sup> +1,2t+0,3	0,76t <sup>2</sup> -1,7t-0,2	25,4t <sup>2</sup> -30t-7,3	2,2t <sup>2</sup> +19,2t+4,5	
	$\eta$	$\frac{10^{-6} kg}{m \cdot s}$	14,2..40,1				-11,2t <sup>2</sup> +46t-0,7	
	$M_{Prod,f}$	$\frac{g}{mol}$	11,8..14,45			21,8 -4,9lnS	3lnS +8,34	
	$M_{Prod,tr}$	$\frac{g}{mol}$	9,9..10,5			-85,5C+18,5	9,83	
	$R_{Prod,f}$	$\frac{J}{kg \cdot K}$	706..575	-21,6S+322,2	6,8S-97,3	-1693,8	941,2	
	$R_{Prod,tr}$	$\frac{J}{kg \cdot K}$	838..788			8361,2C-1566,5	847,75	
	$\frac{\dot{V}_{Prod}}{R}$	$\frac{mol}{mol_R}$	5,78..8,2	-0,126	1	-7,35	3	
Reformat nach Shift Werte gültig für 200 bis 400 °C	$C_p$	$\frac{J}{mol \cdot K}$	32,7..35,8	-8 t +2,6	t-0,23	83,4t-22,9	1,6t+31,1	
	$\lambda$	$\frac{10^{-2} W}{m \cdot K}$	8,9..17		-0,6t-0,9		20,45t+6,65	
	$\eta$	$\frac{10^{-6} kg}{m \cdot s}$	18,5..25,9		0,64t-0,71		30t+6,64	
	$M_{Shift,f}$	$\frac{g}{mol}$	wie Produkte					
	$M_{Shift,tr}$	$\frac{g}{mol}$	10,7..11			6,45	10,7	
	$R_{Shift,f}$	$\frac{J}{kg \cdot K}$	wie Produkte					
	$R_{Shift,tr}$	$\frac{J}{kg \cdot K}$	756..785			-1094G-450,43	546G+776,47	
	$\frac{\dot{V}_{Shift}}{R}$	$\frac{mol}{mol_R}$	wie Produkte					

Prozess- stufe	Wert	Einheit	Bereich	$S \cdot C \cdot ( )$	$+ S \cdot ( )$	$+ C \cdot ( )$	$+ 1 \cdot ( )$	Bemerkung
Reformat nach Serox Werte gültig für 100 bis 200 °C	$C_p$	$\frac{J}{mol \cdot K}$	31,8..33,9				9,08t+29	
	$\lambda$	$\frac{10^{-2} W}{m \cdot K}$	6,7..13,1	5t+1+L(-0,7t-0,05)	-2t-0,3+L(0,08t+0,005)	-57,2t-12,2+L(3,3t+0,24)	L(-0,56t-0,03)+31t+2,8	
	$\eta$	$\frac{10^{-6} kg}{m \cdot s}$	14,5..20,2	-0,32 t +1,77	0,15t-0,56	-2,46t-15,5	36,7t+4,3	
	$M_{Serox,f}$	$\frac{g}{mol}$	12,6..15,2	-0,0244 L-1,065	-0,023L+0,67	0,18L+19,9	0,26L+9,8	
	$M_{Serox,tr}$	$\frac{g}{mol}$	11,6..12,5			-0,7L+6,56	0,205L+10,73	
	$R_{Serox,f}$	$\frac{J}{kg \cdot K}$	547..661	-3,86 L+119,1	1,63L-33,14	30,1L-1264,1	-14,56L+798,6	
	$R_{Serox,tr}$	$\frac{J}{kg \cdot K}$	664..717			-18,5L-482,9	-12,34L+769,2	
	$\frac{\dot{V}_{Serox,f}}{R}$	$\frac{mol}{mol_R}$	5,87..8,42	-0,126	0,94	-7,35	0,05L+3	
	$\frac{\dot{V}_{H_2O,VNo}}{R}$	$\frac{mol}{mol_R}$	0,86..4,15	0,116	0,94	7,34	-1,925	für Umsatz von VNo
	$\frac{\dot{V}_{H_2O,CH_4}}{R}$	$\frac{mol}{mol_R}$	1,1..4,62	0,111	1	7,32	-1,882	für Umsatz von CH <sub>4</sub>
Prozessgas nach Stack	$M_{PG,tr}$	$\frac{g}{mol}$	39,8..17,8				-44,8H <sup>3</sup> -232,26H <sup>2</sup> -405,5H+257,6	für C1,5/L4
	$R_{PG,tr}$	$\frac{J}{kg \cdot K}$	214..465,3				148,4H <sup>3</sup> -865,5H <sup>2</sup> +1826,2H-899,4	für C1,5/L4
	$\frac{\dot{V}_{PG}}{R}$	$\frac{mol}{mol_R}$	1,0..3,3				-1,3H <sup>2</sup> +5,85H-3,2	
	$\frac{\dot{V}_{CH_4,PG}}{R}$	$\frac{mol}{mol_R}$	0,023..0,2			-11,2 C +4,563		
	$\frac{\dot{H}_{u,PG}}{R}$	$\frac{kJ}{mol_R}$	18,3..535,5			-850,7H <sup>3</sup> +5074,3H <sup>2</sup> - 11120H+10047	214,8H <sup>3</sup> -1281,2H <sup>2</sup> +2807,8H-1736,2	

Prozess- stufe	Wert	Einheit	Bereich	$S \cdot C \cdot ( )$	$+ S \cdot ( )$	$+ C \cdot ( )$	$+ 1 \cdot ( )$	Bemerkung
Prozessluft nach Stack	$M_{PL,tr}$	$\frac{g}{mol}$	28..28,6				$0,2686 B + 27,9$	
	$R_{PL,tr}$	$\frac{J}{kg \cdot K}$	296,7..290,5				$1,75 B^2 - 9,77 B + 304,34$	
	$\frac{\dot{V}_{PL}}{P}$	$\frac{mol}{h \cdot kW}$	100..279				$77,6 B - 16,3$	
Brenner	$\frac{\dot{V}_{EG,Br,max}}{R}$	$\frac{mol}{mol_R}$	0,47..0,74	$1,8C - 0,17$	0,07	$10,1C + 2$	0,35	
	$\frac{\dot{V}_{EG,Br}}{R}$	$\frac{mol}{mol_R}$					$\frac{a \dot{V}_{EG,Br,max}}{R E} - \frac{\dot{H}_{u,PG}}{R H_{u,EG}}$	
	a	--	0,81..0,86		$0,0013 \ln C + 0,011$		$0,0074 \ln C + 0,84$	$t_{HT,ein}$ 300°C
Abgas Werte gültig für 100 bis 1200 °C	$C_p$	$\frac{J}{mol \cdot K}$	30,8..38,1				$-1,8t^2 + 9t + 29,9$	
	$\lambda$	$\frac{10^{-2} W}{m \cdot K}$	1,7..5,4				$3,374t + 1,27$	
	$\eta$	$\frac{10^{-6} kg}{m \cdot s}$	19,7..48,1				$-12,45t^2 + 41,8t + 15,7$	
	$M_{AG,f}$	$\frac{g}{mol}$	23,9..26,3				$-2,4H + 28,6$	
	$M_{AG,tr}$	$\frac{g}{mol}$	27,4..28,3				$0,41H^2 - 2,2H + 30,1$	
	$R_{AG,f}$	$\frac{J}{kg \cdot K}$	294..304				$-4H^2 + 22,4H + 275,3$	
	$R_{AG,tr}$	$\frac{J}{kg \cdot K}$	281				281	
	$\frac{\dot{V}_{AG,RG}}{R}$	$\frac{mol}{mol_R}$	9,9..19,9			$16 - 8,6H - 40,3 \frac{B}{H}$	$2,1H + 9,9 \frac{B}{H} - 2,6$	
	$\frac{\dot{V}_{AG,EG}}{\dot{V}_{EG,Br}}$	$\frac{mol}{mol_{EG}}$					$9,9Y + 1$	

## 10.7 Angaben zur Genauigkeit der erarbeiteten Näherungsgleichungen

In Kapitel 8 wurden Näherungsgleichungen erarbeitet, um die Anhängigkeit der ermittelten Prozessgrößen von zwei oder mehreren Variablen darzustellen. Die mit den Näherungsgleichungen berechneten Werte wurden mit den tatsächlichen Berechnungsergebnissen verglichen. Die jeweils größte Abweichung im Parameter-Bereich (Tabelle 7-1) wird im Folgenden angegeben.

Tabelle 10-9: Genauigkeit der erarbeiteten Näherungsgleichungen

Gl.	Prozessgröße	Näherungsformel	Einheit Prozessgröße	max. Abweichung der Näherung	max. Fehler
8-1	$t_{\text{Ref,CH}_4} =$	$-115 \ln S - 43,55 \ln C + 0,06 D + 612$	°C	10,1 °C	1,6 %
8-2	$t_{\text{Ref,G21}} =$	$-115 \ln S' - 43,55 \ln C + 0,06 D + 630$	°C	10,1 °C	1,6%
8-3	$\dot{H}_{\text{Verdampf}} =$	$R \cdot S \cdot 42,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_R}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{h}}$	-	-
8-4	$\dot{H}_{\text{Erwärmen}} =$	$R [(-65,5 C + 16,7) S + 5464 C^2 - 514,5 C + 65,12] \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_R}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{h}}$	$2,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_R}$	1,8 %
8-5	$\dot{H}_R =$	$R [(5,89 C - 4,2) S - 989,3 C + 225] \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_R}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{h}}$	$3,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_R}$	1,8 %
8-7	$\dot{H}_{R,\text{Shift}} =$	$R (-171,65 \Delta\text{CO} - 0,2596) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_R}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{h}}$ mit $\Delta\text{CO}$ in Vol%	$0,47 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_R}$	2,2 %
8-10	$\dot{H}_{R,\text{Selox}} =$	$R [(-642 L - 193,6) \Delta\text{CO} + 0,13 L] \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_R}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{h}}$ $\Delta\text{CO}$ in Vol%	$0,49 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_R}$	7,2 %

Gl.	Prozessgröße	Näherungsformel	Einheit Prozessgröße	max. Abweichung der Näherung	max. Fehler
8-11	$\Delta t_{\text{Selox}} =$	$(79,6 S^2 - 761,7 S + 2543) \Delta \text{CO} + 2,17 S^2 - 33,8 S + 213$	$^{\circ}\text{C}$ $\Delta \text{CO}$ in Vol%	0,52 K	0,37 %
8-12	$L_{\text{real}} =$	$L (0,02 C + 0,0054) G^{-1}$	-	0,08	2,7 %
8-13	$TP_{\text{VNo}} =$	$(0,0012 S + 0,0138) D + 8,74 S + 31,75$	$^{\circ}\text{C}$ (für C1,5)	2 K	2,6 %
8-14	$TP_{\text{VNo}} =$	$(0,0011 S + 0,0143) D + 8 S + 36,8$	$^{\circ}\text{C}$ (für C3,0)	1,7 K	2,3 %
8-15	$\dot{V}_{\text{H}_2\text{O,Selox}} =$	$R [(0,116 S + 7,34) C + 0,94 S - 1,925] \frac{\text{mol}}{\text{mol}_R}$	$\frac{\text{mol}}{\text{h}}$	$0,02 \frac{\text{mol}}{\text{mol}_R}$	1,4 %
8-16	$\dot{H}_{\text{u,PG}} =$	$R [H^3 (-850,7 C + 214,8) + H^2 (5074,3 C - 1281,2) + H (2807,8 - 11120 C) + 10047 C - 1736,2] \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_R}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{h}}$	$3,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_R}$	1,9 %
8-17	$\dot{V}_{\text{CH}_4,\text{PG}} =$	$R (-11,2 C^2 + 4,563 C) \frac{\text{mol}}{\text{mol}_R}$	$\frac{\text{mol}}{\text{h}}$	$3,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{mol}_R}$	1,5 %
8-18	$\dot{V}_{\text{H}_2,\text{PG}} =$	$30,33 \frac{\text{mol}}{\text{h kW}} \cdot P (H-1)$	$\frac{\text{mol}}{\text{h}}$	-	-
8-24	$\dot{H}_{\text{Ref,aus,nutzbar}} =$	$R [(-70,1 C + 7,8) S + 5880 C^2 - 582 C + 64] \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_R}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{h}}$	$2,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_R}$	3,0 %
8-25	$\dot{V}_{\text{EG,Br,max}} =$	$R [(1,8 S + 10,1) C^2 - (0,17 S + 2) C + 0,07 S + 0,35] \frac{\text{mol}}{\text{mol}_R}$	$\frac{\text{mol}}{\text{h}}$	$0,015 \frac{\text{mol}}{\text{mol}_R}$	2,1 %
8-28	$\dot{V}_{\text{AG,RG}} =$	$R [(-8,6 H - 40,3 \frac{B}{H} + 16) C + 2,1 H + 9,9 \frac{B}{H} - 2,6] \frac{\text{mol}}{\text{mol}_R}$	$\frac{\text{mol}}{\text{h}}$	$0,23 \frac{\text{mol}}{\text{mol}_R}$	2,6 %
8-31	$\dot{V}_{\text{H}_2\text{O,AG}} =$	$R (-0,52 H^2 + 2,3 H + 0,00152 t_{\text{Gehäuse}}^2 - 0,0527 t_{\text{Gehäuse}} + 0,57) \frac{\text{mol}}{\text{mol}_R}$	$\frac{\text{mol}}{\text{h}}$	$0,08 \frac{\text{mol}}{\text{mol}_R}$	2,2 %

## Literatur- und Quellenverzeichnis

- /1/ Altmann, M.: „Entwicklungsaktivitäten für Wasserstofftechnologien in Verbindung mit regenerativen Energiesystemen“, Sept. 1997, abrufbar in /66/
- /2/ Andersch, S.: Applied Technology / FC-MS-AT, Umicore AG & Co. KG - Fuel Cells, D-63457 Hanau-Wolfgang, Tel. 06181 / 59-6895; persönliches Telefonat 20.01.2005
- /3/ Bartmann, U.: „Reaktionstechnische Untersuchungen zur katalytischen partiellen Oxidation von Methan mit Sauerstoff zu Synthesegas in Festbettreaktoren“, Dissertation Ruhr-Universität Bochum, Fakultät für Chemie, 1999
- /4/ Beckmann, F.; Hildebrandt, C.: Project Manager Fuel Cells bzw. Entwicklung Fuel Cells, Schalt- und Regeltechnik GmbH, Köpenicker Str. 325, 12555 Berlin, persönliche Gespräche, Dezember 2004
- /5/ Böhm, K.: „Dynamische Simulation der Kraft-Wärme-Kopplung mit erdgasbetriebenem Brennstoffzellen-Heizgerät in Einfamilienhäusern“, Dissertation TU Dresden, Fakultät für Maschinenbau, 06.10.2004
- /6/ Brödner, F.: Prüfstellenleiter, DBI-Gastechnologisches Institut gGmbH, Halsbrücker Str. 34, 09599 Freiberg, persönliches Gespräch in den Stadtwerken Riesa am 02.06.2005
- /7/ Bünger, U.: „Brennstoffzellen für die Kraft-Wärme-Kopplung“, Vortrag auf der Fachveranstaltung Nr. E-10848-9 „Mobile, stationäre und portable Anwendungen von Brennstoffzellen“, Essen: Haus der Technik e.V., 18.10.1999; entnommen aus /66/
- /8/ Bünger, U.: „Brennstoffzellen in der Gebäudeversorgung – Strategische Aspekte und Ergebnisse“, Vortrag Berliner Energietage 2001 „Innovative Energietechnik Brennstoffzelle“, Berlin: 14.-16. Mai 2001, entnommen aus /66/
- /9/ Burfeind, J.: „Erfahrungen mit Hochtemperatur-PEM von PEMEAS“, Vortrag, Riesaer Brennstoffzellen-Workshop „Neueste Entwicklungen in der Brennstoffzellentechnologie“, im TGZ Glaubitz: 24.01.06
- /10/ Büro für Technikfolgenabschätzung beim Deutschen Bundestag (TAB) (Hrsg.): Technikfolgenabschätzung „Brennstoffzellen-Technologie“, Deutscher Bundestag, 14. Wahlperiode, Drucksache 14/5054, 08.01.2001; als Buchveröffentlichung: Oertel, D., Fleischer, T.: „Brennstoffzellen-Technologie: Hoffnungsträger für den Klimaschutz. Technische, ökonomische und ökologische Aspekte ihres Einsatzes im Verkehr und in der Energiewirtschaft“, Berlin: Erich Schmidt Verlag, Sept. 2001
- /11/ Erdmann, G.: „Kostenfragen bei der Markteinführung von stationären Brennstoffzellen“, o. J.; Download: [http://www.tu-berlin.de/zek/koop/publikationen/brze/br4\\_erdmann.pdf](http://www.tu-berlin.de/zek/koop/publikationen/brze/br4_erdmann.pdf), Stand: 27.12.2005
- /12/ Ganser, B.: „Verfahrensanalyse: Wasserstoff aus Methanol und dessen Einsatz in Brennstoffzellen für Fahrzeugantriebe“, Dissertation KFA Jülich, Inst. für Energieverfahrentechnik, 1993
- /13/ Garche, J.; Jörissen, L.: „Übersicht und Einführung zur Technik der Brennstoffzelle und erste Betriebserfahrungen“, in: Rosenberg, W. (Hrsg.): Dokumentation der Fachtagung des Instituts für Energietechnik an der TU Berlin und der Kooperationsstelle Wissenschaft/Arbeitswelt „Brennstoffzellen für die dezentrale Hausenergieversorgung“, 23.01.2002, Download: [www.tu-berlin.de/zek/koop/publikationen/brennstoffzelle.html](http://www.tu-berlin.de/zek/koop/publikationen/brennstoffzelle.html)

- /14/ Geiß, S.: „Brennstoffzelle – eine Herausforderung für innovative Dichtungslösungen“, Vortrag auf der Veranstaltung „Mobilität und Energie“, Steyr: 04.11.2003, Download: Homepage der DANUBE, Zieglergasse 28, A-1070 Wien: [http://www.danube.or.at/06\\_Stefan%20Geiss.pdf](http://www.danube.or.at/06_Stefan%20Geiss.pdf)
- /15/ Geissler, K.: „Wasserstoffgewinnung aus Methanol für PEM-Brennstoffzellen“, Dissertation École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2002; Download: [http://cpe.web.psi.ch/CPE/posters/Diss\\_KGeissler.pdf](http://cpe.web.psi.ch/CPE/posters/Diss_KGeissler.pdf) , Stand: 06.01.2006
- /16/ Goschin, M. et al.: „Schwefelreduzierte Odorierung durch Odoriermittelgemische“, in: GWF – Gas/Erdgas, 144. Jahrgang, 2003, Nr. 10, S. 570-576
- /17/ Götz, M.: „Katalysatorentwicklung für die anodische Oxidation von Methanol und CO-haltigem Wasserstoff in Membranbrennstoffzellen“, Dissertation TU Darmstadt, Fachbereich Chemie, 19.04.2000
- /18/ Grehn, J.; Krause, J.: „Metzler Physik“; 3. Aufl., Hannover: Schroedel Schulbuchverlag, 1998
- /19/ Grothe, K-H.; Feldhusen, J. (Hrsg.): „Dubbel Taschenbuch für den Maschinenbau“, 18. überarb. Aufl., Heidelberg: Springer Verlag, 1995
- /20/ Guther, F. et al.: „Technische Regeln für Gasinstallationen (DVGW-TRGI)‘86“, DVGW (Hrsg.), Ausgabe 1996, Bonn: Wirtschafts- und Verlagsges. Gas und Wasser mbH, 1996
- /21/ Heinzel, A.: „Stand verschiedener Technologien zur Reformierung von Brennstoffen“, in: Dokumentation zur Fachtagung „Brennstoffzellen – Technologie für das 21. Jahrhundert?“, Energieagentur NRW (Hrsg.), Wuppertal: 28. 10 1999
- /22/ Heinzel, A. et al.: „Aufbau von Systemen zur Erzeugung von Wärme und Strom mit Hilfe von Dampfreformern und PEM-Brennstoffzellen in kleinen Leistungsbereichen“, o. J.; Download: <http://www.uni-duisburg.de/FB7/FG02/Forschung/Gesamtsysteme/Dampfreformer%20und%20PEM-BZ.pdf> , Stand: 27.12.2005
- /23/ Höhle, B.: „Brennstoffzellen – Technologie für das 21. Jahrhundert?“, in: wie /21/
- /24/ Höllein, V.: „Palladiumbasierte Kompositmembranen zur Ethylbenzol- und Propan-Dehydrierung“, Dissertation Technische Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg, 2004; Download: <http://www.opus.ub.uni-erlangen.de/opus/volltexte/2004/68/pdf/Dissertation.pdf> , Stand: 06.01.2006
- /25/ Hölzle, M.: „Stationäre Brennstoffzellen – Beiträge der BASF für eine Zukunftstechnologie“, Presseinformation P 429, „Journalisten und Wissenschaftler im Gespräch - Energiemanagement“, Mannheim, 25.-26. Okt. 2004, Download: Homepage der BASF AG, Corporate Media Relations, 67056 Ludwigshafen: <http://www.basf.de> , Stand: 12.01.2006
- /26/ Juilfs, G.: „Das Diffusionsverhalten von Wasserstoff in einem niedrig legierten Stahl unter Berücksichtigung des Verformungsgrades und der Deckschichtbildung in alkalischen Medien“, Dissertation TU Hamburg-Harburg, 01.11.2000
- /27/ Kämper, G.: „Ex-Kompass 4/99“, Günter Kämper VDI, Ing.-büro für Schlagwetter- und Explosionsschutz, Elektrotechnik und EMV-Technologie, 44579 Castrop-Rauxel, 1999
- /28/ Klaas, U.: „Neufassung DVGW-Arbeitsblatt G280 ‚Gasodorierung‘“, in: DVGW-Nachrichten, 17. Jg., Nr. 4, Dez. 1999, S. 13
- /29/ Koy, J.: Research & Development, Süd-Chemie AG, Lenbachplatz 6, 80333 München; persönliches Gespräch, München: 22.10.2002
- /30/ Kowaczek, J.; Kurth, K.; Schubert, H.: „Tabellenbuch für die Gastechnik“, 2. überarb. u. erw. Aufl., Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1974

- /31/ Kratzer, G.; Kratzer, F.: „Chemisches Grundwissen“; 1. Aufl., Hamburg: Verlag Handwerk und Technik, 1999
- /32/ Krause, H.; Grosser, K. et al.: „inhouse4000 – ein Jahr später“, Riesaer Brennstoffzellen-Workshop „Neueste Entwicklungen in der Brennstoffzellentechnologie“, im TGZ Glaubitz: 24.01.06; Download: <http://www.pem-brennstoffzelle-sachsen.de>
- /33/ Krein, S.: „erdgas report 2/99“, Verbundnetz Gas AG (Hrsg.), 1999
- /34/ Kreutzmann, A. et al.: „Boom im Verborgenen“, in: Photon-Solarstrommagazin, Ausgabe 11/2005, S. 60-65, Download: Homepage der Solar Verlag GmbH, Wilhelmstr. 34, 52070 Aachen: <http://www.photon.de/photon/pd-05-11.pdf> , Stand: 05.01.2006
- /35/ Kunze, F.: Angebot 11050054 für eine Mikrozahnringpumpe, HNP Mikrosysteme, Juri-Gagarin-Ring 4, 19370 Parchim, 25.01.2005
- /36/ Lutsch, W. et al.: „Strategien und Technologien einer pluralistischen Fern- und Nahwärmeversorgung in einem liberalisierten Energiemarkt unter besonderer Berücksichtigung der Kraft-Wärme-Kopplung und regenerativer Energien“, AGFW-Hauptstudie, Bd. 2, „Technikentwicklung und –bewertung“, Frankfurt, März 2004; Download: <http://www.isi.fhg.de/e/publikation/waerme/PW-Band-2-311120.pdf> , Stand: 27.01.2006
- /37/ Marr, R.: „Membranverfahren“, Skriptum WS 2004/05, Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, TU Graz; Download: <http://www.tvvtut.tugraz.at/Lehre/membranverfahren-skriptum.pdf> , Stand: 06.01.2006
- /38/ Näser, K-H.; Lempe, D.; Regen, O.: „Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure“, 19. Aufl., Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1990
- /39/ o. V.: „VDI-Wärmeatlas. Berechnungsblätter für den Wärmeübergang“, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (Hrsg.), Taschenbuch, 7. überarb. u. erw. Aufl., Heidelberg: Springer-Verlag, 1994
- /40/ o. V.: „ZH 1/10 – Richtlinien für die Vermeidung der Gefahren durch explosionsfähige Atmosphäre mit Beispielsammlung – Explosionsschutz-Richtlinien (Ex-RL)“, Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (Hrsg.), Fachausschuss Chemie, Juni 1996
- /41/ o. V.: „Formeln und Tabellen für die Sekundarstufe I und II“, 8. überarb. Aufl., Berlin: Paetec, Ges. f. Bildung und Technik, 2000
- /42/ o. V.: „Vorläufige Prüfgrundlage VP 119 – Brennstoffzellen-Gasgeräte bis 70 kW“, DVGW (Hrsg.), Bonn: Wirtschafts- und Verlagsges. Gas und Wasser mbH, Okt. 2000
- /43/ o. V.: „Dezentrale Energiesysteme im Gebäude – Brennstoffzellen“, VDI 6012, Blatt 3, Entwurf, VDI (Hrsg.), Berlin: Beuth Verlag GmbH, Mai 2001
- /44/ o. V.: Kurzfassung des Abschlussberichtes „Energieverbrauch der privaten Haushalte und des Sektors Gewerbe, Handel, Dienstleistungen“, Fraunhofer-ISI, Deutsches Institut für Wirtschaftsforschung (DIW) et al. im Auftrag des BMWi, Projekt-Nr. 17/02, 2002; Download: <http://www.bmwi.de/Redaktion/Inhalte/Pdf/E/energieverbrauchsstudie-kurzfassung.pdf> , Stand: 27.12.2005
- /45/ o. V.: Fachreihe „Heiztechnik für Neubauten“, Viessmann Werke, 35107 Allendorf, Ausgabe 02/2002, Download: [www.viessmann.at](http://www.viessmann.at) , Stand: 11.10.2005
- /46/ o. V.: „Hitzebeständige Stähle THERMAX® Nirosta“, Ausgabe 2, Stand 07/2002, Druckschrift der ThyssenKrupp Nirosta GmbH, Oberschlesienstr. 16, 47807 Krefeld, Download: <http://www.nirosta.de/fileadmin/media/PDF/thermax.pdf> , Stand: 24.10.2005
- /47/ o. V.: DIN EN 437: „Prüfgase, Prüfdrücke, Gerätekategorien“, Ref.-Nr. DIN EN 437: 2003-09, Vertr.Nr. 2315, Berlin u.a.: Beuth Verlag GmbH, 2003



- /48/ o. V.: „MFC und Proportionalventile“, Systemkatalog 6; Bürkert Fluid Control Systems, Christian-Bürkert-Str. 13-17, 74653 Ingelfingen, 2004
- /49/ o. V.: „Schweißen von Edelstahl Rostfrei“, Merkblatt 823, 4. überarb. Aufl., Informationsstelle Edelstahl Rostfrei, PF 102205, 40013 Düsseldorf, 2004
- /50/ o. V.: Produktkatalog der novodirekt GmbH, Hafenstr. 3, 77694 Kehl/Rhein, Aug. 2004
- /51/ o. V.: Endbericht „Analyse der Wirksamkeit von CO<sub>2</sub>-Minderungsmaßnahmen im Energiebereich und ihre Weiterentwicklung“, Prognos AG und IER im Auftrag des BMWi, 31-5663, 20. Aug. 2004; Download: <http://www.bmwi.de/Redaktion/Inhalte/Pdf/Publikationen/Studien/analyse-der-wirksamkeit-von-co2-minderungsmaßnahmen-im-energiebereich.pdf> , Stand: 27.12.2005
- /52/ o. V.: „Hinweise zu Anhang 27 zur Abwasserverordnung“ Merkblatt Nr. 4.5/2-27, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Stand: 01.01.2005
- /53/ o. V.: „Energie effizient nutzen: Klima schützen, Kosten senken, Wettbewerbsfähigkeit steigern“, Sonderpublikation der Volkswirtschaftlichen Abteilung der KfW Bankengruppe, 60325 Frankfurt/M., Juli 2005; Download: [http://www.kfw.de/DE\\_Home/Research/Sonderthem68/Energieeff15/Sonderpublikation\\_Energieeffizienz\\_final-draft.pdf](http://www.kfw.de/DE_Home/Research/Sonderthem68/Energieeff15/Sonderpublikation_Energieeffizienz_final-draft.pdf) , Stand: 05.01.2006
- /54/ o.V.: „Aufstellung von Brennstoffzellen-Heizgeräten“, DVGW-Arbeitsblatt G640-2, DVGW (Hrsg.); Bonn: Wirtschafts- und Verlagsges. Gas und Wasser mbH, Okt. 2005
- /55/ Recknagel, H.; Sprenger, E.; Schramek, E-R.: „Taschenbuch für Heizung und Klimatechnik 03/04“, 71. überarb. Aufl., München, Wien: R. Oldenburg Verlag GmbH, 2002
- /56/ Roes, J.: „Grundlagen der Brennstoffzellentechnologie (Teil II)“, Tagungsband Siebtes Fachforum „Brennstoffzellen – Entwickler und Anwender berichten“, Würzburg: 17./18. Oktober 2000, OTTI-Energie-Kolleg (Hrsg.), Regensburg: Ostbayerisches Technologie-Transfer-Institut e. V., 2000
- /57/ Ruge, M-D.: „Entwicklung eines flüssigkeitsgekühlten Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellenstapels mit einer Leistung von 6,5 kW“, Dissertation Nr. ETH 14901, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2003
- /58/ Schicke, R.: „Metallische Bipolarplatten für PEM-BZ“, Riesaer Brennstoffzellen-Workshop „Neueste Entwicklungen in der Brennstoffzellentechnologie“, im TGZ Glaublich, 24.01.06; Download: <http://www.pem-brennstoffzelle-sachsen.de>
- /59/ Scholta, J. et al.: „Weitere Entwicklungspotenziale der Polymermembran- und Direkt-Methanol-Brennstoffzelle“, Download: Homepage der Steinborn innovative Gebäude-Energieversorgung GmbH, Nobelstr. 15, 70569 Stuttgart: [http://www.bhkw-info.de/brennstoffzellen/tagung/vortrag\\_14.pdf](http://www.bhkw-info.de/brennstoffzellen/tagung/vortrag_14.pdf) , Stand: 14.01.2006
- /60/ Schulz, W.: Gutachten „Untersuchung zur Aufbereitung von Biogas zur Erweiterung der Nutzungsmöglichkeiten“, im Auftrag der Bremer Energie-Konsens GmbH, Aug. 2004; Download: [http://www.energiekonsens.de/Downloads/Service/Gutachten\\_Biogasnutzung.pdf](http://www.energiekonsens.de/Downloads/Service/Gutachten_Biogasnutzung.pdf) , Stand: 27.12.2005
- /61/ Smolinka, T.: „Untersuchungen an einer mit Reformat betriebenen PEM-Brennstoffzelle“, Dissertation Universität Ulm, Fakultät für Naturwissenschaften, 27. Mai 2005
- /62/ Vogel, B.: „Experimentelle und analytische Untersuchungen zur Wasserstofferzeugung für Membran-Brennstoffzellen“, Dissertation Universität Karlsruhe, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, Stuttgart: Fraunhofer IRB Verlag, 2004

- /63/ Wagner, W.: „Vogel Fachbuch, Kamprath-Reihe: Wärmeaustauscher“; 1. Aufl., Würzburg: Vogel Verlag und Druck KG, 1993
- /64/ Wagner, W.: „Vogel Fachbuch, Kamprath-Reihe: Wärmeübertragung“; 4. Aufl., Würzburg: Vogel Verlag und Druck KG, 1993
- /65/ Weber, H. et al.: „Die zentrale schwefelfreie Odorierung in ein Hochdrucknetz – Ein Erfahrungsbericht über den Feldversuch ‚Mosel-Eifel‘“, GWF – Gas/Erdgas, 146. Jahrgang, Nr. 1, 2005
- /66/ Homepage der Ludwig-Bölkow-Systemtechnik GmbH Ottobrunn, Strategische Berater für nachhaltige Energie- und Verkehrskonzepte, <http://www.hyweb.de>, Stand 11.10.2005
- /67/ Homepage der BWT – Best Water Technology AG, Walter-Simmer-Str. 4, A-5310 Mondsee: <http://www.bwt-group.com>, Stand: 20.11.2005
- /68/ Homepage der Drägerwerk AG, 23542 Lübeck, <http://www.draeger.com/> und Netzleitstelle der ENSO Dresden, Tel.: 03529 / 555 – 44 44 , 14.11.2005
- /69/ Homepage der Edelstahl Witten-Krefeld GmbH, Auestr. 4, 58452 Witten: <http://www.edelstahl-witten-krefeld.de>, Stand: 06.03.2005
- /70/ Homepage der Emerson Process Management GmbH&Co.OHG, Industriestr. 1, 63594 Hasselroth: <http://euedocs.emersonprocess.co.uk>, Stand: 20.11.2005
- /71/ Homepage der Finke Haustechnik GmbH, Am Siek 9, 33617 Bielefeld: <http://www.finke-haustechnik.de/50.0.html> (“Informationen zum Thema Heizungsmodernisierung”), Stand: 27.11.2004
- /72/ Homepage des Kompetenz-Netzwerkes Brennstoffzelle und Wasserstoff NRW, <http://www.brennstoffzelle-nrw.de> unter Brennstoffzellen-Technik – Gesamtsystem/Wirkungsgrad, Stand: 06.09.2005
- /73/ Homepage der Magnum Automatisierungstechnik GmbH, Bunsenstr. 22, 64293 Darmstadt: <http://www.magnum.de/deutsch/index.html?./produkte/produkte/uebersicht.html> , Stand 16.01.2005
- /74/ Homepage Dr. Stefan Mennicke, Qualitäts- und Entwicklungsmanagement, Türkisweg 27, 69181 Leimen: <http://www.smqe.de/smqe/fmea/> , Stand: 27.12.2005
- /75/ Homepage des National Institute of Standards and Technology, USA; “Chemistry Webbook”; <http://webbook.nist.gov/> , Stand 24.01.2006
- /76/ Homepage Öko Energy Systems, OT Linschshöh 13, 17335 Strasburg: <http://www.waermepumpe24.de/> , Stand: 12.05.2005
- /77/ Homepage RAMS Wolfgang H. Baumann, Ingenieurbüro / Beratung + Vertrieb, Eschbach, Flaunserstr. 15, 79252 Stegen: <http://www.hazop.de>, Stand: 27.12.2005
- /78/ Homepage WasserDoktor® Jens-Peter Kleinhenz, Ubstadter Str. 36, 76694 Forst bei Bruchsal: <http://wassernet.de>, Stand: 06.01.2006